

Beckmann a cetoximelor (p. 733).

Proprietăți fizice. Aminele inferioare sunt substanțe gazoase, cele mijlocii, lichide, cele superioare, solide. Primele au un miros asemănător eu al amoniacului, la cele mijlocii apare și un miros neplăcut de pește.

Tabela 34 a

Amine alifatică

Amine primare	p. f., °	Amine Secundare	p. f., °	Amine terțiare	p. f., °
Metilamină	- 6,7	Dimetilamină	+ 7,3	Trimetilamină	+ 2,9
Etilamină	+16,6	Dietilamină	55,5	Trietilamină	89,0
<i>n</i> -Propilamină	49,0	Di- <i>n</i> -propilamină	109,2	Tri- <i>n</i> -propilamină	156,5
<i>n</i> -Butilamină	77,8	Di- <i>n</i> -butilamină	159,0	Tri- <i>n</i> -butilamină	215

Termenii gazoși de la începutul seriei alifatică se dizolvă ușor în apă, cu degajare de căldură, ca amoniacul. La termenii mai înalți ai seriei, solubilitatea scade, cu cât radicalul organic este mai mare. Aminele aromatice sunt numai parțial solubile în apă; soluția saturată a anilinei, la 20°, conține 3,4% din această substanță.

Tabela 34 b

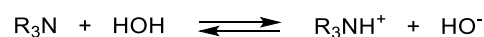
Amine aromatice

		p. t., °	p. f., °
Anilină	$C_6H_5NH_2$	-6,2	+ 184,4
<i>o</i> -Toluidină	$CH_3C_6H_4NH_2$	-24 ¹	199,7
<i>m</i> -Toluidină	—	-31,5	203,3
<i>p</i> -Toluidină	—	+ 45	200,3
Metilanilină	$C_6H_5NHCH_3$	-57	196
Dimetilamină	$C_6H_5N(CH_3)_2$	+ 2,5	194
Difenilamină	$C_6H_5NHC_6H_5$	+ 52,9	302
Trifenilamină	$(C_6H_5)_3N$	126,5	365
α -Naltilamină	$C_{10}H_7NH_2$	50	300,8
β -Naftilamină	—	112	306,1

¹ și -16° (dimorfism)

Proprietăți chimice. 1. *a. Bazicitatea aminelor.* În soluție apoasă aminele formează, ca și

amoniacul, hidroxizi complet ionizați:



Constanta de bazicitate, K_b , calculată conform legii maselor din concentrațiile substanțelor luând parte la reacție:

$$K_b = \frac{[R_3NH^+][HO^-]}{[R_3N]}$$

este o măsură a bazicității aminei, dar exprimă totodată și tendința aminei de a reacționa cu apa, după ecuația de mai sus (despre constanta de bazicitate v. și p. 203).

Conform teoriei electronice, hidroxizii aminelor sunt complet ionizați fiindcă atomul de azot din ionul de amoniu are numai patru orbitali (sp^3 hibridizați, cu orientare tetraedrică) și prin urmare nu poate grupa decât opt electroni în jurul său; nu pot exista deci hidroxizi neionizați de tipul R_4NOH , cu azot „pentavalent“.

Hidroxizii aminelor, întocmai ca și hidroxidul de amoniu, nu sunt stabili în stare pură, la temperatura obișnuită, fiindcă echilibrul formulat mai sus se deplasează spre stânga, când se concentrează soluția.

b. La temperatură joasă (-80°) se pot izola *hidrați ai aminelor* cristalizați, care se descompun la încălzire. În aceștia, amina este legată de apă prin legături de hidrogen, $R_3N \cdots HOH$. Asemenea hidrați există și în soluțiile apoase ale aminelor. Concentrația lor scade cu creșterea temperaturii.

Independent de existența acestor compuși moleculari, este evident că bazicitatea mică a aminelor în soluție apoasă (concentrația mică a ionului HO^-) se datorește faptului că o mare parte din amină este conținută în soluție în formă liberă, nelegată de un proton. Stabilitatea sărurilor de amoniu este însă determinată, după cum se știe, de tăria acidului respectiv. Așadar, concentrația mică a ionului R_3NH^+ (egală cu a ionului HO^-), în soluție apoasă, se datorește faptului că H_2O este un acid slab.

c. Bazele cuaternare de amoniu, cum este hidroxidul de tetrametilamoniu, $(CH_3)_4N^+ HO^-$ sunt baze de aceeași tărie ca hidroxizii de sodiu sau de potasiu. Ele sunt complet ionizate, așa că nu ascultă de legea maselor, în modul arătat mai sus pentru amine, ci se comportă în conformitate cu teoria electroliților tari. Hidroxizii de tetraalchilamoniu se pot izola cristalizați (v. p. 575).

d. După cum se vede din tabela 35, aminele alifactice sunt baze mai tari decât amoniacul. Caracteristic este faptul că aminele secundare sunt baze puțin mai puternice decât cele primare și terțiare.

Aminele aromatice sunt baze mult mai slabe decât amoniacul. Spre deosebire de aminele alifactice, ele nu înălbăstresc hârtia de turnesol. Sărurile anilinei cu acizi tari, cum sunt clorhidratul și sulfatul, sunt disociate hidrolitic în soluție apoasă, din care cauză această soluție este acidă. Cu acizi slabi, cum este acidul acetic, anilina nu formează săruri izolabile. Când se amestecă anilina cu acid acetic, se degajă căldură și se obține un lichid omogen, care însă, la diluare cu apă, separă anilina insolubilă, semn că acetatul este complet hidrolizat.

Difenilamina este o bază și mai slabă decât anilina: ea formează săruri numai cu acizii minerali puternici și numai în absența apei (de ex. în soluție benzenică). Difenilamina se dizolvă de ex. în acid sulfuric concentrat, sub formă de sulfat; când se diluează această soluție cu apă, sarea se hidrolizează complet și se separă amina liberă insolubilă.

Trifenilamina nu are proprietăți bazice și nu formează săruri nici cu acizii tari.

După cum se vede, natura și numărul radicalilor din molecula unei amine sunt hotărâtoare pentru bazicitatea ei: resturile alifatică măresc bazicitatea, cele aromatice o micșorează. Aceste acțiuni contrarii se pot întâlni și în aceeași moleculă. Astfel, *dimetilanilina* și *dietilanilina*, în special cea din urmă, sunt baze mai puternice decât anilina (v. tabela).

Tabela 35

Constante de bazicitate ale aminelor la 25°

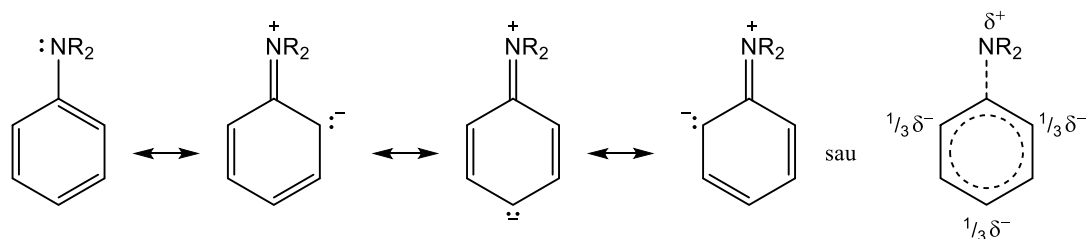
Amină		K_b
Amoniac	HNH_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Metilamină	CH_3NH_2	43,8 "
Dimetilamină	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	52,0 "
Trimetilamină	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	5,5 "
Etilamină	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	34,0 "
Dietilamină	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	96,0 "
Trietilamină	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	56,5 "
Piperidină	$(\text{CH}_2)_5>\text{NH}$	158 "
Anilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,8 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidină	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	2,5 "
m-Toluidină	—	4,9 "
p-Toluidină	—	11,8 "
Dimetilanilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	11,5 "
Dietilanilină	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	365 "
Difenilamină	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	$7,6 \cdot 10^{-14}$

e. Bazicitatea unei amine este o măsură a tendinței perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot de a fixa un proton (p. 143). Bazicitatea mare a aminelor alifatică (în comparație cu a amoniacului) se datorește efectului inductiv, respingător de electroni, al grupelor alchil (p. 51), datorită căruia densitatea de electroni la atomul de azot este mărită.

Acest efect explică în mod natural creșterea bazicității în seria: $\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH}$, nu explică însă scăderea bazicității la trecerea: $\text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$. Scăderea bazicității la amina terțiară (în raport cu amina secundară cu aceeași alchili) a fost atribuită unui efect steric (H.C. Brown). După cum se arată mai departe (p. 580), aminele au configurația unei piramide cu bază triunghiulară sau, ceea ce este același lucru, a unui tetraedru, cu atomul de azot în centru și un vârf vacant (ocupat de electronii neparticipanți). Când se formează sarea de amoniu, acest vârf al tetraedrului se ocupă cu un proton, iar cei trei substituenți (care în amină erau puțin deviați de la poziția tetraedrică prin respingeri reciproce) sunt forțați să se apropie, adoptând o configurație mai apropiată de cea tetraedrică. Prin aceasta se creează în moleculă o tensiune care se opune formării ionului de amoniu, adică micșorează bazicitatea aminei. Efectul este cu atât mai puternic, cu cât alchilii R sunt mai voluminoși și este firește mai pronunțat la aminele terțiare decât la cele secundare. Teoria aceasta nu este însă acceptată de toți autorii.

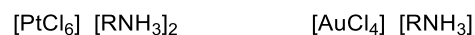
Bazicitatea mai mică a aminelor aromatice (în comparație cu a amoniacului) se datorește unui efect de conjugare

p - π . al electronilor neparticipanți ai atomului de azot cu electronii π ai nucleului (v. un efect întru totul analog la fenol).



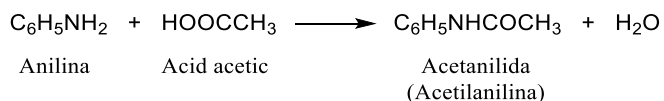
Datorită acestei deplasări de electroni (de tip E_s , v. p. 53), electronii neparticipanți ai atomului de azot nu sunt în întregime disponibili pentru a lega un proton.

f. Sărurile aminelor sunt, ca și majoritatea sărurilor de amoniu, solubile, în apă. Există însă săruri greu solubile sau insolubile cu unii acizi complecși, cum sunt acizii cloroplatinic și cloroauric. Aceste săruri care, în cazul aminelor primare, au următoarele formule:



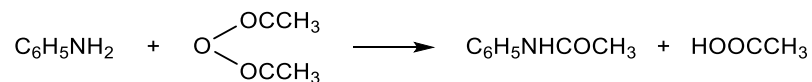
serveșc în chimia analitică la izolarea aminelor din soluții și la identificarea lor. Prin calcinare se descompun lăsând ca singur reziduu nevolatil metalul nobil.

2. Acilarea aminelor. Prin încălzirea aminelor primare sau secundare cu acizi organici (sau prin încălzirea sărurilor obținute din aceste amine și acizi organici) se elimină apă și se obțin derivații acilați ai aminelor (conținând o grupă acil, $\text{RCO}-$). Cu ajutorul acidului acetic se obține astfel o amină acetilată:

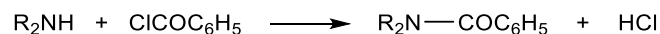


Acidul formic reacționează în mod asemănător cu anilina, dând *formilanilina*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCHO}$.

Clorurile acide și anhidridele acizilor, cum sunt de ex. clorura de acetyl, CH_3COCl , sau anhidrida acetică, $\text{O}(\text{COCH}_3)_2$, reacționează mai ușor decât acizii, la temperatură mai joasă:



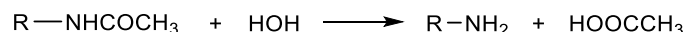
Acilarea cu cloruri acide se practică de obicei în prezența unei substanțe bazice, care neutralizează acidul clorhidric ce se formează în reacție. O metodă mult întrebuințată constă în agitarea aminei cu clorura acidă și cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu (metoda Schotten-Baumann, v. p. 492). Metoda se aplică mai ales în cazul clorurilor acide care se hidrolizează mai greu, cum este *clorura de benzoil*:



O metodă mai blândă constă în tratarea aminei cu clorura acidă, în mediu anhidru, de ex. în eter uscat, în prezența unei amine terțiare, cum este piridina, care are de asemenea rolul de a lega acidul clorhidric format.

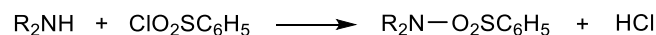
Numai aminele primare și secundare pot fi acilate; cele terțiare nu posedă la azot un atom de hidrogen înlocuibil.

Aminele acilate sunt substanțe din clasa amidelor. Ele nu au caracter bazic ca aminele, ci sunt practic neutre. Prin fierbere cu acizi sau cu baze, în soluție apoasă, ele pot fi hidrolizate regenerând amina:

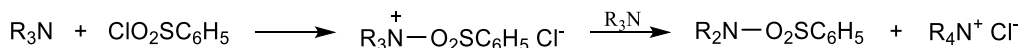


Aminele acilate sunt adesea substanțe solide, frumos cristalizate. Acilarea poate servi, în acest caz, pentru purificarea aminei, transformând-o într-un derivat solid care se poate recristaliza. Faptul că derivatul acilat are un punct de topire bine determinat servește și pentru caracterizarea aminei. Acilarea unei grupe NH_2 sau NH dintr-o combinație servește apoi pentru a o proteja, când se supun alte grupe din moleculă unor reacții energice, care ar ataca grupa amino, cum sunt oxidarea, halogenarea etc. După efectuarea acestor reacții, grupa amino poate fi regenerată, prin hidroliză.

Acilarea servește și pentru separarea unui amestec de amine primare, secundare și terțiare, cum este de ex. cel obținut prin alchilarea amoniacului cu un derivat halogenat. În realizarea acestei separări dă rezultate bune acilarea cu clorurile acizilor sulfonici, de ex. a acizilor benzensulfonic, *p*-toluensulfonic sau α -naftalinsulfonic (metoda Hinsberg):

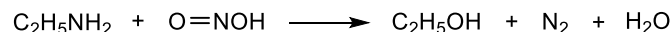


Spre deosebire de clorurile acizilor carboxilici, sulfoclorurile pot reacționa și cu aminele terțiare:

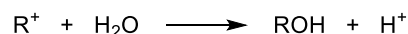
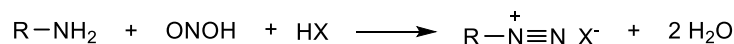


Din această cauză, la aplicarea metodei Hinsberg trebuie să se lucreze în condiții în care reacția 3 să fie evitată. Sulfamidele obținute sunt insolubile în acizi diluați și pot fi separate, datorită acestei proprietăți, de amina terțiară bazică, solubilă în acizi. Sulfamida primară este *acidă*, căci hidrogenul de la atomul de azot poate fi înlocuit prin metale, dând săruri de forma $\text{RNNaO}_2\text{SC}_6\text{H}_5$. În consecință, sulfamida primară se dizolvă în hidroxid de sodiu și se separă astfel de derivatul aminei secundare, care este neutru. Prin hidroliza sulfamidelor se regenerează apoi amina primară sau secundară, pură.

3. *Acțiunea acidului azotos. a. Cu aminele primare alifatiche acidul azotos reacționează dând alcoolul corespunzător (v. p. 444):*

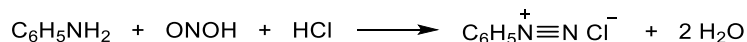


Intermediar se formează, cu mare probabilitate, o sare de diazoniu neizolabilă, care se descompune prin eliminarea unei molecule de azot, cu formarea unui carbocation:



O dovadă puternică în sensul acestui mecanism îl constituie faptul că reacția este adesea însoțită de transpoziții moleculare, care nu pot avea loc decât în carbocationul intermediar (v. p. 471).

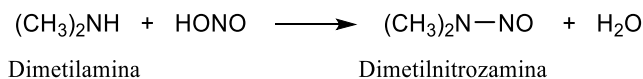
În reacția aminelor primare aromatice cu acid azotos, în soluție acidă, se formează *săruri de diazoniu*:



care se pot izola (v. „Diazo-derivați aromatici”). Prin încălzirea soluțiilor apoase ale acestor săruri, se obține fenol și azot molecular (p. 600). Rezultatul final este deci același ca la aminele alifactice.

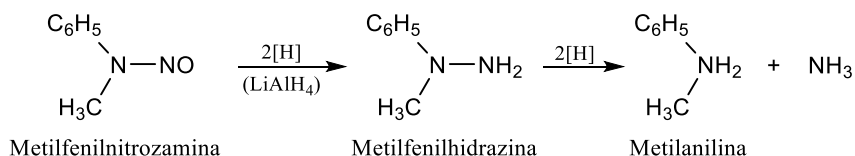
Reacția aminelor primare cu acidul azotos poate servi și ca metodă analitică pentru dozarea grupei NH_2 . Se măsoară gaz-volumetric azotul degajat în reacție (metoda van Slyke).

b. Aminele secundare, atât cele alifactice cât și cele aromatice, reacționează ușor cu acidul azotos, dând *nitrozamine*:



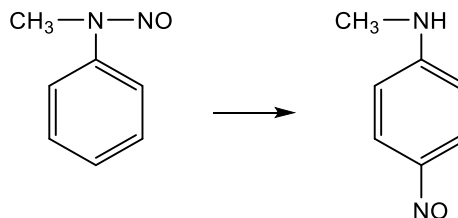
Nitrozaminele sunt uleiuri incolore sau gălbui, insolubile în apă, neutre, cu miros slab înțepător.

Fierțe cu acizi minerali, nitrozaminele se hidrolizează și regenerează amina inițială. Cu agenți reducători ele trec în derivați disubstituiți ai hidrazinei. Astfel, din nitrozamina metilanilinei se obține *metilfenilhidrazina*:

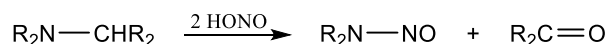


Agenții reducători puternici rup legătura dintre cei doi atomi de azot și formează, alături de amoniac, amina secundară inițială.

În clasa nitrozaminelor aromatice se produce ușor migrarea grupei nitrozo de la atomul de azot la nucleu. Reacția aceasta are loc sub influența acidului clorhidric, la rece. Din metilfenilnitroz-amină se formează *p*-nitrozometil-anilina:

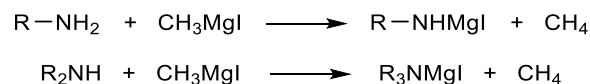


Acidul azotos reacționează cu aminele terțiare aromatice, de felul dimetilanilinei, dând nitrozo-derivați substituiți în nucleu (p. 401). Contrar părerii general admise, și aminele terțiare alifactice dau nitrozamine, la tratare cu acid azotos în soluție slab acidă. În aceste condiții o grupă alchil se elimină de la azot:



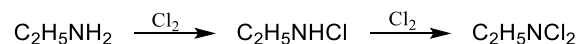
În cazul aminelor terțiare aromatice, cum este dimetilnilina, se produce întâi nitrozare la nucleu și apoi la azot, obținându-se p-nitrozofenil-metilnitrozamina.

4. Aminele primare și secundare conțin atomi de „hidrogen activ”, care pot fi puși în evidență prin reacția Zerevitinov (p. 449):



Aminele terțiare, firește, nu reacționează.

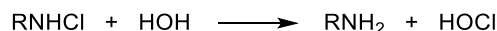
5. Aminele primare și secundare alifatică reacționează cu clorul și bromul, sau cu acizii hipocloros și hipobromos, dând *N*-cloramine și *N*-bromamine:



Aminele aromatice, tratate în mod asemănător, se oxidează sau se substituie în nucleu.

Compușii dihalogenați la azot au proprietăți explozive, mai slabe însă decât ale clorurii de azot.

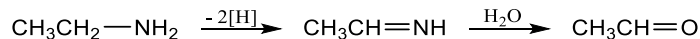
Cloraminele se comportă ca amide ale acidului hipocloros: prin hidroliza nu se formează acid clorhidric, ca atunci când halogenul este legat de carbon, ci acid hipocloros:



Atomul de clor se desparte deci de atomul de azot numai cu un sextet de electroni, sub formă de criptoion pozitiv. Diferența aceasta de comportare se oglindește în distanța interatomică N-Cl, care a fost găsită, prin metoda difracției electronice, 1,77 Å, mult mai mare decât cea calculată din razele covalente, 1,69 Å (v. p. 86).

Cloraminele au proprietăți oxidante și clorurante.

6. *Oxidarea aminelor. a.* Aminele sunt sensibile față de agenții oxidanți puternici, de felul permanganatului de potasiu, care au un efect dehidrogenant și duc, în cazul aminelor primare, la aldimine. Acestea se hidrolitează imediat, datorită apei care servește ca dizolvant și dau aldehide:



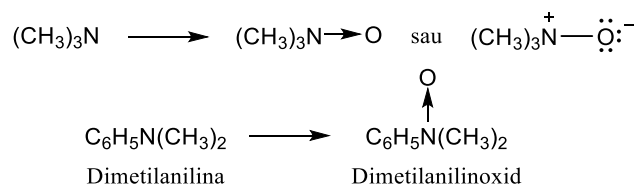
Reacția decurge însă numai în parte după această schemă simplă, căci alături de aldehide se mai formează și mulți alți compuși. Din această cauză, reacția nu are valoare preparativă. Trebuie să se țină însă seamă de ea atunci când se supune oxidării o altă grupă dintr-o moleculă care conține și grupa amino. În acest caz se poate proteja grupa amino, prin acilare.

Aminele primare aromatice sunt și ele foarte sensibile la oxidare, care atacă aici și atomii de hidrogen ai nucleului. Se obțin, în cazul anilinei, chinonă și coloranți chinonici, cum este negrul de anilină (v. vol. II).

Aminele secundare, atât alifatică cât și aromatice, dau, prin oxidare cu permanganat, hidrazine tetrasubstituite.

b. Acidul persulfuric și peracizii organici reacționează în alt mod decât permanganatul de potasiu, și anume provoacă introducerea unui atom de oxigen la azot. Astfel, din aminele primare se obțin, precum s-a arătat (p. 547), derivați ai hidroxilaminei, nitrozo-derivați și nitro-derivați.

Prin oxidarea cu apă oxigenată a aminelor terțiare, atât aromatice cât și alifatiche, se obțin aminoxizi:



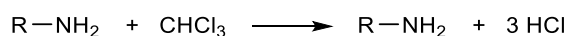
Aminoxizii conțin o legătură N→O, coordinativă, dipolară. Distanța interatomică, în trimetilaminoxid, a fost găsită 1,36 Å, mult apropiată de valoarea calculată din razele atomice pentru legătura simplă N—O, în timp ce valoarea calculată pentru legătura dublă este 1,15 Å (v. p. 61). Momentul electric calculat din distanța interatomică, după principiul cunoscut ($\mu = q \cdot r$; v. p. 72) este 6,53 D; cel găsit experimental este 5,03 D, ceea ce se consideră ca o dovadă în favoarea structurii admise.

Aminoxizii sunt baze mai slabe decât aminele terțiare corespunzătoare. Cu acizi formează săruri, care conțin cationul $[\text{R}_3\text{N}-\text{OH}]^+$; aceste săruri sunt parțial hidrolizate în soluție apoasă. Prin tratare cu ioduri de alchil, de ex. cu CH_3I , aminoxizii dau compuși de tipul $[\text{R}_3\text{N}-\text{OCH}_3]\text{I}$, care sunt însă sărurile unor baze tari. Cu agenți reducători slabi (SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) aminoxizii regenerează amina terțiară.

Trimetilaminoxidul formează un hidrat, $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cu p.t. 96°. Aminoxidul anhidru, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, sublimă pe la 180° și se topește la 208°. Trimetilaminoxidul se găsește printre produșii de excreție azotați ai peștilor marini, nu însă ai peștilor de apă dulce.

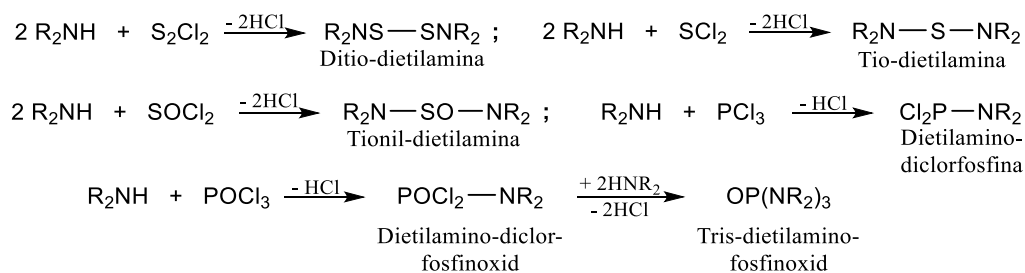
Despre descompunerea termică a aminoxizilor, v. p. 577.

7. O reacție specifică pentru recunoașterea aminelor primare este transformarea lor în *izonitrili*, prin încălzire slabă cu cloroform și hidroxid de sodiu concentrat:



Izonitrili au un miros respingător, caracteristic (v. cap. „Derivații oxidului de carbon”).

8. Aminele primare și secundare reacționează cu o serie de cloruri și oxiclururi ale sulfului și fosforului, în care se înlocuiesc atomi de halogen prin grupe alchil-amino sau dialchil amino. Pornind de la dietilamină se obțin următoarele combinații ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$):

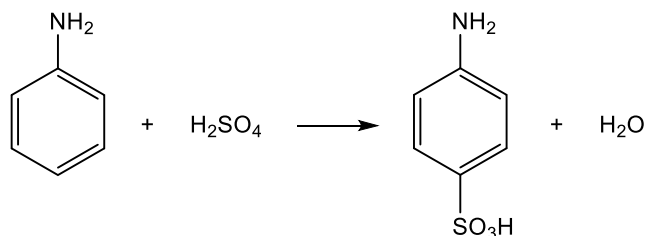


În același mod se poate înlocui câte un atom de clor în BCl_3 , SiCl_4 și BiCl_3 prin restul $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Clorura de tionil dă cu aminele primare tionil-amine de tipul $\text{RN}=\text{S}=\text{O}$.

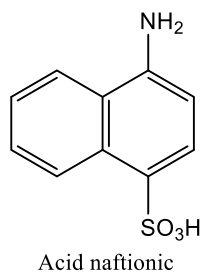
9. Importante sunt în sfârșit reacțiile aminelor cu aldehidele și cetonele, cu sulfura de carbon și ca acidul cianic și derivații săi, după cum se va arăta în capitolele respective.

Substituția nucleului aminelor aromatice. La aminele aromatice de tipul anilinei se cunosc, în afară de reacțiile grupei funcționale, descrise mai sus, și numeroase reacții de substituție la nucleu. Grupa amino este un substituent de ordinul I, care ușurează substituția nucleului aromatic de care este legată. Ea orientează noii substituenți în pozițiile *orto* și *para*. Vom menționa câteva din reacțiile de substituție cele mai însemnate.

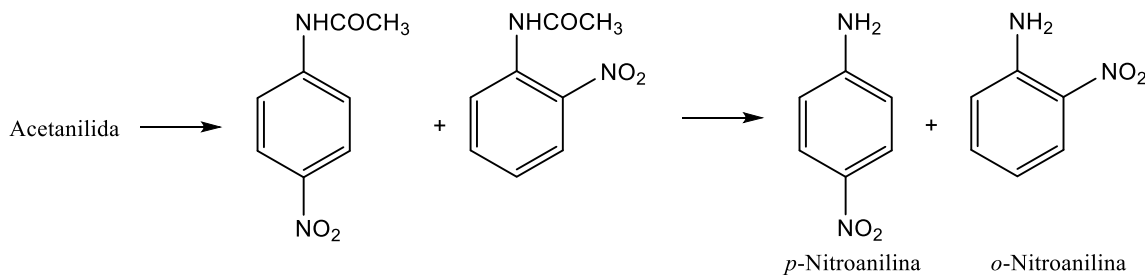
Prin încălzirea anilinei cu acid sulfuric conc., la 180° , se obține acidul *p*-anilinsulfonic sau acidul sulfanilic:



În industrie se obține acidul sulfanilic prin încălzirea sulfatului de anilină la $180\text{--}200^\circ$ (procedeul „coacerii”; v. mecanismul reacției p. 571). Prin sulfonarea naftilaminei cu acid sulfuric fumans se formează, în mod asemănător, acidul 1-naftilamin-4-sulfonic sau *acidul naftionic*. Ambii acești acizi sunt utilizați ca intermediari în industria coloranților.



Nitrată în condițiile obișnuite, anilina suferă oxidare. Din acest motiv trebuie protejată grupa amino prin acilare. Prin nitrarea acetanilidei se formează multă *para*-nitroacetanilidă, alături de izomerul *orto*. Prin saponificarea acestor compuși se obțin cele două nitroaniline:

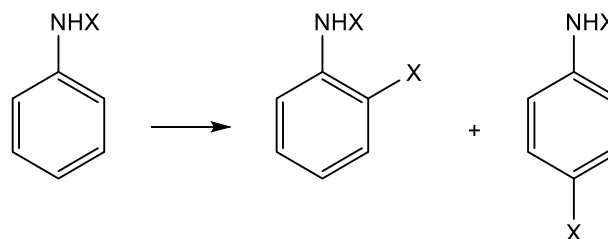


În prezența unui exces mare de acid sulfuric se poate nitra și direct anilina. În aceste condiții nu reacționează de fapt anilina, ci ionul sării de anilină, care este mai stabil la oxidare. Se obțin m-nitroanilină și p-nitro-anilină.

Anilina se halogenează ușor la nucleu. Cu brom se formează 4-bromanilina, 2,4-dibromanilina și 2,4,6-tribromanilina. Reacția se aseamănă mult cu bromurarea fenolului (p. 493).

Transpoziții moleculare de la grupa funcțională la nucleu (transpoziții aromatice).

Se cunosc, în seria aromatică, numeroase transpoziții în care un atom sau o grupă de atomi migrează de la un atom de azot la nucleu, în pozițiile *orto* sau *para* față de atomul de azot:



Aceste reacții sunt mult asemănătoare cu transpozițiile de la un atom de oxigen la nucleu, observate la eterii fenolilor (p. 512).

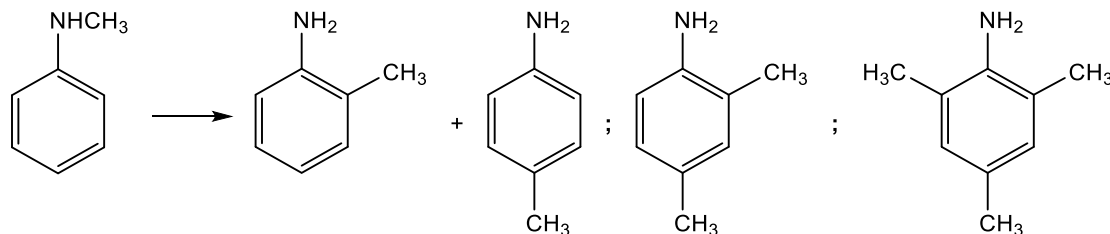
Transpozițiile de la grupa funcțională la nucleu pot fi încadrate în două clase: *transpoziții intramoleculare* și *transpoziții intermoleculare*. Numai cele dintâi sunt transpoziții în adevăratul sens al cuvântului, adică reacții în care grupa care migrează nu părăsește nici un moment comunitatea celorlalți atomi ai moleculei. Cele din urmă sunt numai în aparență transpoziții, molecula inițială desfăcându-se, prin reacție cu catalizatorul, în două specii moleculare distincte, care se recombina apoi spre a da produsul de reacție, izomer cu substanța inițială. O transpoziție *intramoleculară* tipică este de ex. transpoziția benzidinică; o reacție *intermoleculară*, cu mecanism bine stabilit, este transpoziția diazoaminobenzenului (v. la „Benzidină“, p. 586 și la „Diazoaminobenzen“, p. 620).

Transpozițiile intramoleculare decurg în mod necesar prin stări de tranziție ciclice, în care grupa care migrează, X, este simultan legată de atomul de azot și de un atom al nucleului benzenic. În timp ce asemenea stări de tranziție sunt ușor de formulat pentru migrări în poziția *orto* (v. p. 572), ele prezintă considerabile dificultăți teoretice, când migrarea are loc de la azot la poziția *para*, din cauza distanței mari dintre cele două poziții (cca. 5 Å) (v. mecanismul transpoziției benzidinice).

Transpozițiile cu mecanism intermolecular se împart, la rândul lor, în transpoziții în care grupa care migrează se desprinde de la azot sub forma unui fragment deficient în electroni, deci electrofil (*transpoziții aromatice electrophile*) și reacții în care se elimină de la azot o grupă de atomi împreună cu toți electronii lor (*transpoziții aromatice nucleofile*). Vom descrie câteva reacții mai importante din ambele aceste clase.

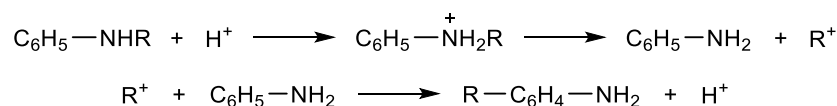
1. Dacă se încălzește (în vas închis, la 300–350°) clorhidratul sau bromhidratul unei aniline alchilate la azot, cum este N-metil-anilina, se obține un amestec de *orto*- și *para*-toluidină (sub

formă de săruri cu HCl sau HBr). Dacă aceste amine se metilează din nou la azot (p. 553) și se supun aceluiași tratament, se obține 2,4-dimetilanilina (2,4-xilidina); repetând operația cu această amină, se formează 2,4,6-trimetilanilina (mesidină) (A. W. Hofmann și C. A. Martius, 1871):



Alchilii migrează, după cum se vede, numai în pozițiile *orto* și *para* față de grupa NH₂ inițială. Mai mult de trei grupe alchil nu se pot introduce în nucleu, pe calea aceasta.

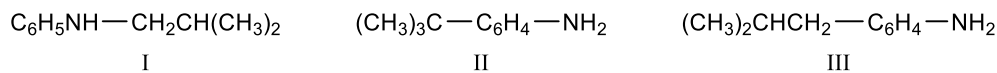
Mecanismul cel mai probabil este formarea de carbocationi intermediari, care alchilează apoi nucleul aromatic conform schemei obișnuite a substituției aromatice electrofile:



Numeroase fapte experimentale confirmă acest mecanism.

La transpoziția clorhidratului N-metilanilinei, formulată mai sus, se formează, alături de cele două toluidine, și mici cantități de xilidină și mesidină. Se produce deci un transfer de CH₃ la un nucleu străin și forma cea mai plauzibilă, în care poate migra această grupă, este de cation CH₃⁺. Ca produs secundar se degajă mici cantități de CH₃Cl sau CH₃Br. Când R este un alchil secundar sau terțiar, temperatura poate fi scăzută la cca. 200°, carbocationii secundari și terțieri formându-se mai ușor și fiind mai stabili.

Când R este un alchil diferit de metil, se formează ca produși secundari halogenuri de alchil, RCl sau RBr, precum și alchena corespunzând alchilului. De asemenea s-a observat că unii alchili se izomerizează în cursul transpoziției. Așa de ex. bromhidratul N-izobutilanilinei (I) dă când este încălzit (în afară de puțină bromură de izobutii și de izobutenă) *p-terț*-butilanilina (II); se produce deci o izomerizare normală 1,2 a carbocationului (W. J. Hickinbottom, 1934).

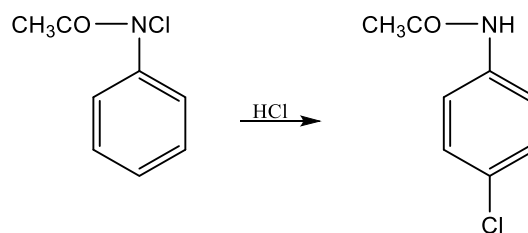


Pe de altă parte, dacă se încălzește N-izobutilanilina (I) cu o clorură metalică, de ex, cu ZnCl₂, CdCl₂ sau CoCl₂, se obține numai *p*-izobutilanilina (III), deci are loc o migrare fără izomerizarea alchilului și fără formare de alchenă și de halogenură de alchil. În aceste condiții reacția nu decurge deci prin carbocationi, ci probabil ea are un mecanism intramolecular, deși rolul catalizatorului nu este încă lămurit.

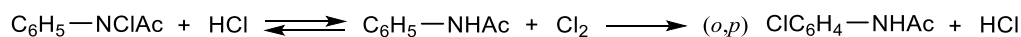
Se desprinde de aici o concluzie care se verifică și în alte cazuri: aceeași reacție poate decurge cu mecanisme diferite, în condiții diferite.

2. Acetanilida tratată cu hipoclorit sau cu hipobromit de sodiu dă un N-clor-, respectiv un N-brom-derivat (p. 565). După încălzire la 100° sau tratare cu acizi la rece, atomul de halogen se

regăsește în poziția *para* (și mai puțin în poziția *orto*):



Acidul clorhidric este un catalizator specific al migrării atomului de clor, în N-cloracetanilidă, pentru a da *p*-cloracetanilidă. Și alți acizi produc transformări ale N-cloracetanilidei: cu acid bromhidric se obțin *o*- și *p*-bromacetanilide, iar cu acid iodhidric se obțin compușii iodurați similari. S-a dovedit că în reacția catalizată de acid clorhidric se formează clor liber (care poate fi izolat din soluție cu un *curent de aer*). Reacția decurge deci printr-o succesiune de reacții elementare, dintre care prima este o oxidare a acidului clorhidric prin clorul pozitiv al cloraminei, iar cea de a doua o clorurare electrofilă normală a nucleului benzenic (K. J. Orton, 1912) (Ac = COCH₃):



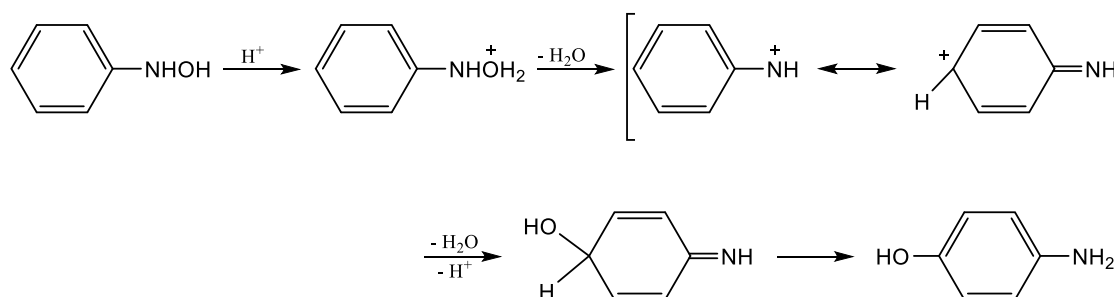
În una dintre aceste reacții are loc un atac nucleofil al unui ion de clor asupra atomului de clor din sarea N-cloracetanilidei (Ingold).



Măsurătorile cinetice confirmă acest mecanism. Când se utilizează acid bromhidric drept catalizator, reacția are un mecanism similar, dar în loc de Cl₂ se formează BrCl, care bromurează acetanilida.

În dizolvanți aprotici, cum este clorbenzenul, și în prezență de catalizatori acizi, N-halogeno-acetanilidele suferă transpoziții după un mecanism diferit, într-un singur stadiu, probabil intramolecular.

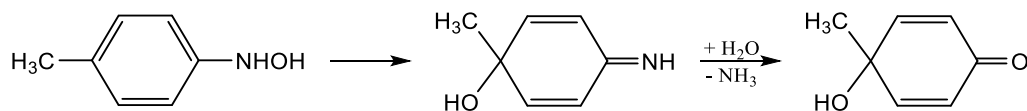
3. *Transpoziția fenilhidroxilaminei în p-aminofenol*, sub influența acizilor (p. 551), este un exemplu de transpoziție aromatică intermoleculară, după cum a arătat încă de mult E. Bamberger (1804—1925). Sub influența catalizatorului acid se elimină întâi o moleculă de apă, dând naștere unui intermediar cu caracter de cation. Acesta reacționează cu o moleculă de apă (C. K. Ingold, 1951):



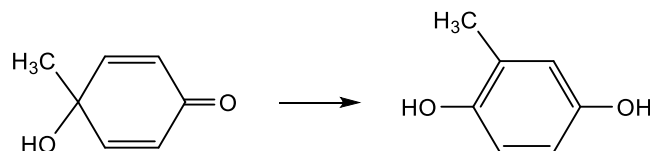
Dacă se utilizează drept dizolvent pentru acid un alcool, ROH, se obține eterul aminofenolului, RO—C₆H₄—NH₂ (fenetidina, p. 573); dacă acidul folosit drept catalizator este HCl conc., produsul reacției este un amestec de *o*- și *p*-cloraniline. În prezență de fenol se formează

p,p' - $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, iar în prezența ailinei, $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$ etc. Toți acești compuși (apa, alcoolii, fenolii, anilina) sunt reactanți nucleofili tipici și reacția poate fi caracterizată ca o transpoziție aromatică nucleofilă.

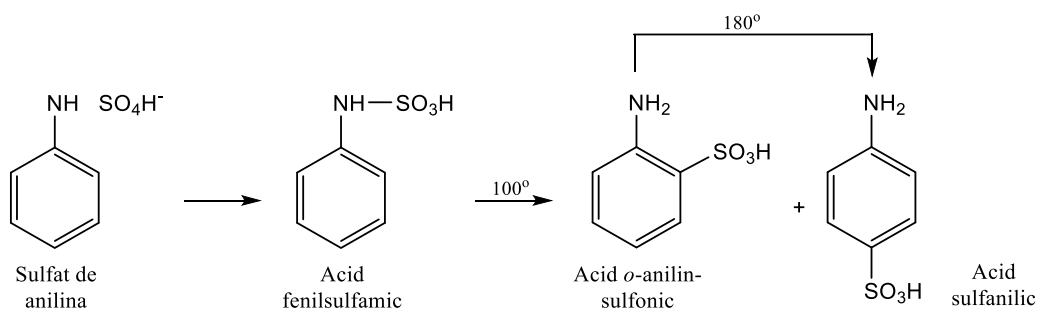
Interesantă este reacția analoagă a p -tolilhidroxilaminei. Poziția *para* fiind aici ocupată, se formează un *iminochinol*, care trece prin hidroliză în *metilchinol* sau *toluchinol* (E. Bamberger):



Acest compus (cristale incolore, p.t. 75°) are o mare tendință de a reveni la starea aromatică. Cu acizi minerali la rece și cu baze la cald se produce o migrare a grupei metil, obținându-se metilhidrochinonă (transpoziție chinolică):



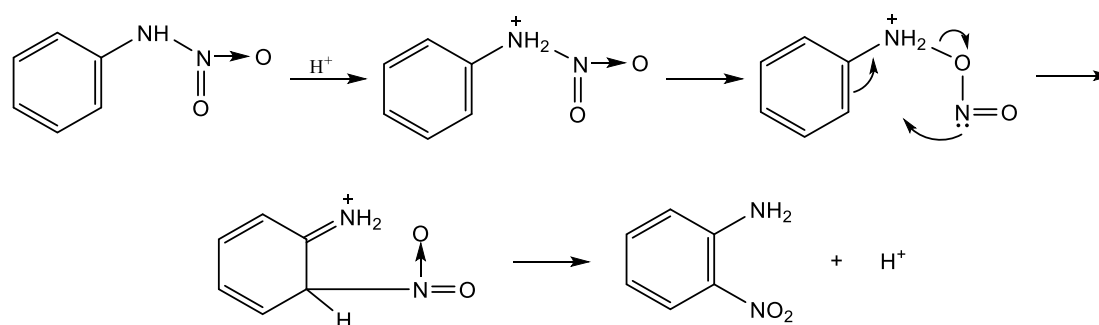
4. Reacția prin care se obține acidul sulfanilic (p. 416) este, de asemenea, o transpoziție de la grupa funcțională la nucleu. S-a stabilit că sulfatul de anilină (care se formează la dizolvarea anilinei în acid sulfuric) dă la temperatură relativ joasă (100°) un amestec de 15% acid *o*-anilinsulfonic și 85% acid sulfanilic. S-a bănuie încă de mult că acidul fenilsulfamic este un intermediar, deși el nu a putut fi izolat din amestecul de reacție. Cercetări mai recente (Z. Vrba, Z. J. Allan, 1968) au arătat că acidul fenilsulfamic, sintetizat pe altă cale, dă în condițiile de reacție (100°) cei doi acizi anilin-sulfonici, în aceeași proporție ca la sulfonarea anilinei, deci el este într-adevăr un intermediar al reacției:



La temperaturi mai ridicate se obține numai acid sulfanilic. În aceste condiții se stabilește un echilibru între cei doi acizi anilin-sulfonici care conduce la componenta cea mai stabilă termodinamic, în acest caz acidul sulfanilic (despre reversibilitatea reacției de sulfonare a nucleului aromatic, v. p. 389).

5. Singurele transpoziții aromatice cunoscute azi, despre care se poate afirma cu certitudine că au un mecanism intramolecular, sunt transpoziția benzidinică (p. 586) și transpoziția fenilnitraminei.

Fenilnitramina se transformă, sub influența acizilor, în *o*-nitroanilină, ca produs principal (alături de puțină *p*-nitroanilină) (E. Bamberger, 1893). Mecanismul probabil al reacției (E. D. Hughes, 1950) este:



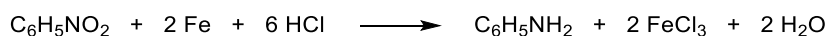
6. În perioada clasică a chimiei organice, în urma constatării că transpozițiile moleculare de la grupa funcțională la nucleu sunt reacții frecvente, unii autori au emis ipoteza că *toate* reacțiile de substituție ale aminelor (și ale altor compuși aromatici) sunt reacții în doi timpi: o substituție la grupa funcțională, urmată de o transpoziție la nucleu. Totuși, după cum s-a arătat în alt loc (p. 567), se cunosc o serie de reacții ale aminelor aromatice în care are loc substituția directă la nucleu.

Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Metilamina*, CH_3NH_2 , (v. constantele p. 559 și 561) este un gaz, cu miros asemănător amoniacului, de care se deosebește prin faptul că arde și dizolvă suspensia de hidroxid de aluminiu în apă (este mai bazică decât amoniacul). Se găsește, în concentrație mică, în multe plante și în spiritul de lemn (p. 451). Servește în sinteze organice, de ex. la fabricarea medicamentului adrenalina (vol. II). *Dimetilamina*, $(CH_3)_2NH$, se utilizează în mari cantități pentru fabricarea acceleratoarelor de vulcanizare de tipul tiuram. *Trimetilamina*, $(CH_3)_3N$, se găsește în deșeuri de pește și determină mirosul respingător al acestora; se formează aici prin reducerea trimetilaminoxidului sub acțiunea bacteriilor.

Dietilamina, $(C_2H_5)_2NH$, este un intermediar în fabricarea multor medicamente, între care se numără novocaina și medicamentele antimalarice (vol. II). Aceste amine alifaticе se prepară industrial prin diverse variante ale metodei 6 (p. 557), dar și prin metodele 1 și 4 (p. 552 și 555).

Anilina, fenilamina, $C_6H_5NH_2$, primul termen din seria aminelor aromatice, este cea mai importantă dintre amine din punct de vedere practic. Formarea ei a fost observată prima oară la distilarea uscată a indigoului (numit în limba portugheză *anil*; O. Unverdorben, 1826). Mai târziu a fost găsită în gudroanele cărbunilor de pământ (F. Runge, 1834) și a fost preparată sintetic, întâia oară, de către N. N. Zinin (1842), prin reducerea nitrobenzenului cu sulfură de amoniu.

Anilină se prepară industrial prin reducerea nitrobenzenului cu fer și acid clorhidric (I. A. Béchamp, 1854). Reacția aceasta are loc și atunci când se utilizează numai $1/40$ din cantitatea de acid clorhidric cerută de ecuația stoichiometrică:



În această reacție are loc un transfer direct de electroni de la metal la grupa nitro; ionul negativ organic, ce ia astfel naștere, extrage protoni din apă, în timp ce ionii hidroxil formați dau $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Anilina se poate obține și prin reducerea catalitică sau electrolytică a nitrobenzenului.

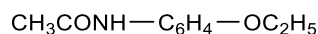
Anilina este un lichid cu p.f. 184° ; proaspăt distilată este incoloră, dar se colorează la aer în galben și apoi în brun.

Pentru a recunoaște calitativ anilina, se folosește colorația violetă trecătoare pe care o dă soluția ei apoasă cu hipocloritul de calciu. Mai sigură este diazotarea anilinei cu acid azotos și transformarea derivatului diazoic într-un colorant azoic, de ex. prin cuplare cu β -naftol (v. „Diazo-derivați aromatici”, p. 608).

Sărurile anilinei sunt ușor solubile în apă, afară de sulfat care este mai greu solubil.

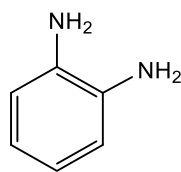
Anilina are întrebuințări nenumărate, la fabricarea de coloranți, medicamente, acceleratori de vulcanizare, stabilizatori pentru pulberea fără fum etc.

Inhalată în cantități mari, anilina este toxică. Acetanilida, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$, are proprietăți antipiretice asemănătoare cu ale chininei naturale. Este prima substanță sintetică la care s-au observat asemenea proprietăți fiziologice, de aceea i s-a dat numele de antifebrină. Nu poate fi întrebuințată însă ca medicament fiindcă, prin acetilare, toxicitatea anilinei nu se atenuază decât incomplet. Unii derivați ai anilinei sunt însă medicamente utile. Așa sunt de ex. fenetidina sau *p*-aminofenetolul, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$, și fenacetina, sau acetilfenetidina:

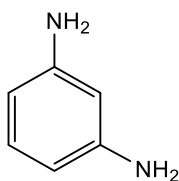


Orto-, *meta*- și *para*-toluidinele, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, se prepară din nitrotoluenii respectivi, prin reducere, în mod asemănător cu anilina. Au mare însemnătate tehnică, servind ca materii prime pentru coloranți. Aceeași întrebuințare o au și cele două *naftilamine*, a căror preparare a fost descrisă mai sus.

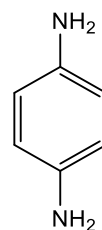
Diaminele benzenului se obțin, precum s-a arătat (p. 555), prin reducerea *m*-dinitrobenzenului sau a nitroanilinelor. Toate sunt substanțe cristalizate, mai sensibile la oxidare decât monoaminele.



o-Fenilendiamina



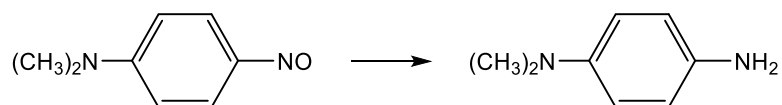
m-Fenilendiamina



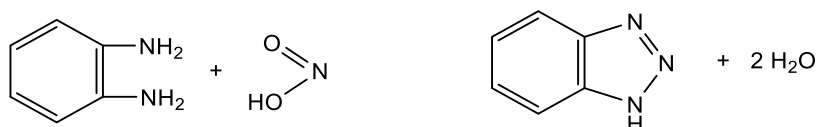
p-Fenilendiamina

m-Fenilendiamina și *p*-fenilendiamina, precum și derivații lor metilați la azot sunt materii prime pentru unii coloranți importanți.

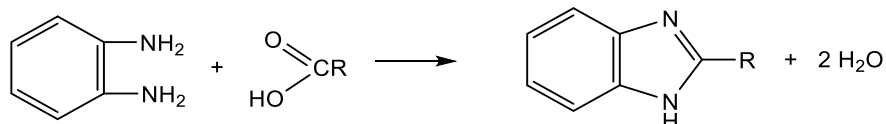
Un produs intermediar pentru unii coloranți (verdele lui Bindschedler, albastrul metilen) este *dimetil-p-fenilendiamina nesim.* Substanța aceasta se prepară din *p*-nitrozodimetilanilină, prin reducere:



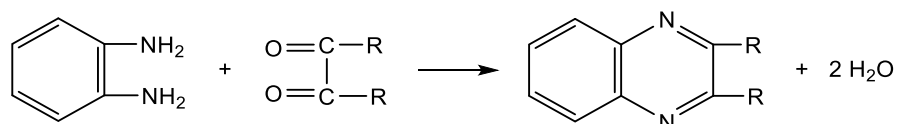
o-Fenilendiamina are o tendință pronunțată de a da naștere la *compuși heterociclici.* Cu acid azotos se formează *benzotriazolul*:



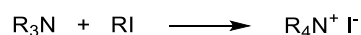
De asemenea se condensează cu acizii carboxilici, dând derivați ai *benzimidazolului*:



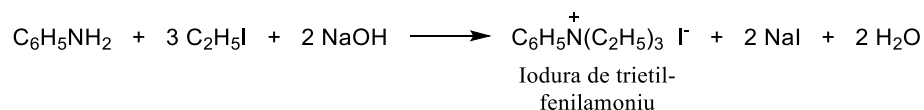
iar cu α -dialdehidele și α -dicetonele reacționează extrem de ușor, ducând la derivați ai *chinoxalinei* (benzopirazina):



Săruri și baze cuaternare de amoniu. 1. Aminele terțiare reacționează cu compuși halogenați reactivi, formând săruri cuaternare de amoniu:

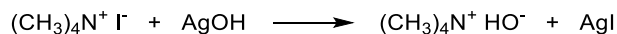


S-a arătat (p. 552) că amoniacul și aminele primare și secundare se combină cu compuși halogenați reactivi, dând naștere unui amestec de amine. Dacă în timpul tratării aminei cu derivatul halogenat se adaugă hidroxid de sodiu în cantitatea calculată, atunci transformarea aminei în sarea cuaternară de amoniu este completă. Reacția se numește *alchilare totală* sau *exhaustivă* (A. W. Hofmann, 1850). Toate aminele alifatice și cele primare aromatice pot fi alchilate total, de ex.:



Aminele secundare și cele terțiare aromatice, de felul difenilaminei și trifenilaminei, nu pot fi alchilate, fiindcă aceste amine sunt baze prea slabe (p. 561) și nu reacționează cu compuși halogenați.

2. Sărurile cuaternare de amoniu se transformă în bazele respective prin tratarea soluției lor cu oxid umed de argint:

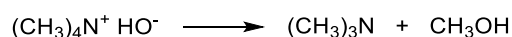


Același rezultat se poate obține și cu hidroxidul de potasiu, dacă se lucrează în soluție alcoolică, în care halogenura de potasiu formată este insolubilă. În soluție apoasă coexistă cei patru ioni.

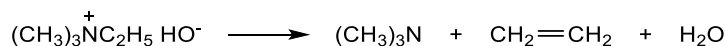
Prin concentrarea în vid a soluțiilor bazelor cuaternare, obținute astfel, se depun *hidroxizii de tetraalchil-amoniu*, sub formă de cristale incolor, higroscopice, foarte ușor solubile în apă.

Hidroxizii de tetraalchil-amoniu sunt baze puternice, complet dissociate în ioni, grase la pipăit, asemănătoare hidroxizilor metalelor alcaline.

Bazele cuaternare de amoniu sunt, după cum se vede, mai stabile decât hidroxidul de amoniu sau hidroxizii aminelor, care nu pot fi izolați. Totuși, pe la 100° se descompun și ele. Hidroxidul de tetrametilamoniu se desface în trimetilamină și alcool metilic:

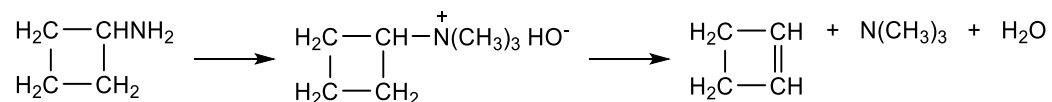


3. *Obținerea alchenelor prin degradarea bazelor cuaternare de amoniu.* Bazele cuaternare care, în loc de radicalul metil, conțin radicali cu doi sau mai mulți atomi de carbon dau, la descompunere termică, în loc de alcool, alchena corespunzătoare și apă. Când sunt conținuți atît radicali metil cît și radicali mai mari (baze cuaternare mixte), se elimină numai unul dintre aceștia din urmă. Astfel, hidroxidul de trimetiletilamoniu dă, la descompunerea termică, trimetilamină, etenă și apă:



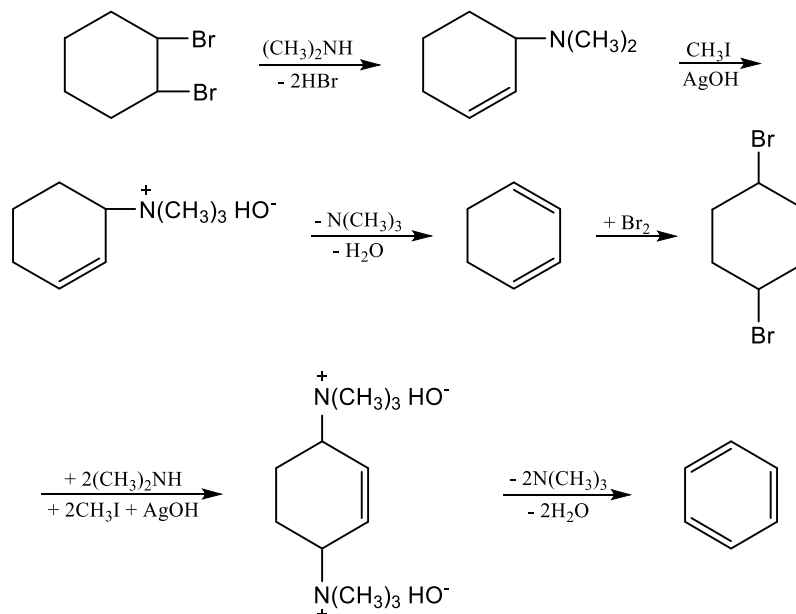
Această reacție, cunoscută sub numele de *degradarea lui Hofmann* a bazelor cuaternare de amoniu (1881), constituie o metodă generală întrebuințată adesea pentru obținerea alchenelor. Vom cita aici câteva exemple.

Ciclobutena a fost obținută pornindu-se de la ciclobutilamină prin metilare totală și descompunerea termică a bazei cuaternare (R. Willstaetter, 1905):



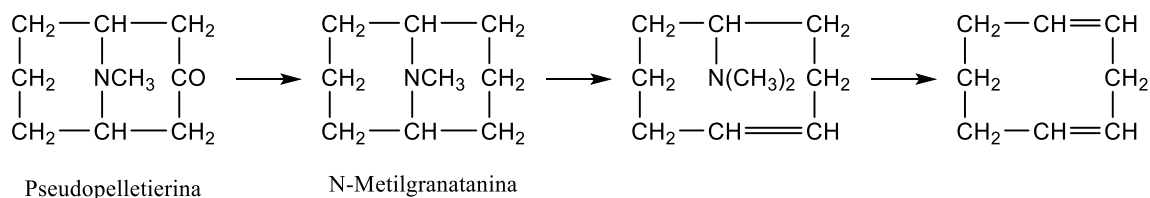
Ciclobutilamina necesară pentru această reacție a fost preparată din amida acidului ciclobutan-carboxilic, prin reacția de degradare a amidelor (v. p. 829). Ciclobutena s-a transformat apoi, prin hidrogenare catalitică, pentru prima oară în ciclobutan (v. p. 251). *Cicloheptanul* a fost obținut, în mod asemănător, pornind de la cicloheptilamină, preparată, la rândul ei, din oxima cicloheptanonei, prin reducere.

În legătură cu teoria stării aromatice s-a realizat o sinteză sistematică a ciclohexatrienei, constând în introducerea unei a doua și apoi unei a treia duble legături, în molecula ciclohexenei (Willstaetter și Hatt). S-a pornit, în această lucrare, de la ciclohexenă, care a fost transformată, prin adădire de brom, în dibromciclohexan. Etapele următoare sunt:



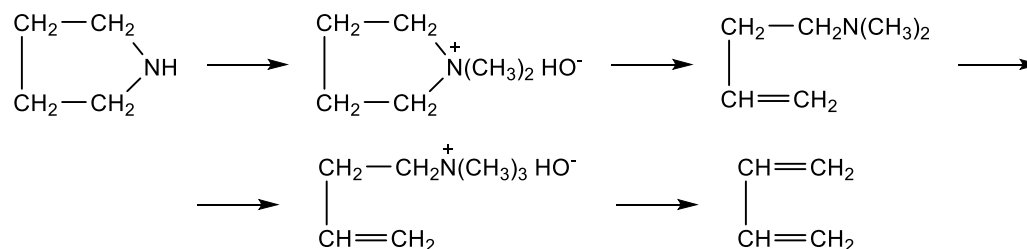
Ciclohexatriena, obținută pe această cale, s-a dovedit a fi identică întru totul cu benzenul.

Ciclooctanul a fost preparat prima oară pornindu-se de la un produs natural, alcaloidul *pseudopelletierina*, care conține un inel de opt atomi și o „punte” compusă din grupa NCH_3 . Prin hidrogenarea grupei cetonice din acest alcaloid, se obține N-metil-granatanina, care se supune de două ori pe rând metilării totale și degradării Hofmann:

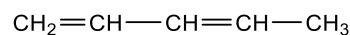


Se obține astfel ciclooctadiena care, hidrogenată catalitic, trece în ciclooctan. Pornind tot de la pseudopelletierină, prin reacții similare, a fost obținută, pentru prima oară, ciclooctatetraena (Willstaetter, 1911).

Aminele ciclice, cum sunt pirolidina și piperidina (p. 558), trec, prin metilare totală și degradare Hofmann, în amine terțiare nesaturate, iar la repetarea acestor operații, în diene. Din pirolidină se obține astfel butadiena:

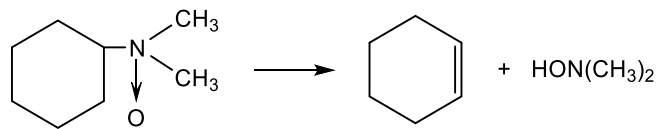
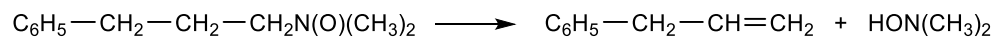


Prin tratamentul similar al piperidinei nu se poate obține 1,4-pentandiena, cum ar fi de așteptat, ci se formează 1,3-pentandiena sau piperilena:



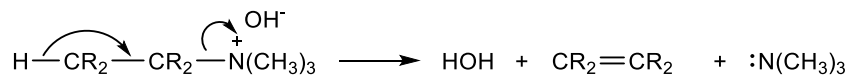
În timpul descompunerii are deci loc deplasarea unei duble legături.

4. *Descompunerea termică a aminoxizilor ducând la alchene.* Prin încălzire la temperatură relativ joasă (120°), aminoxizii suferă o degradare termică cu formare de alchene și dialchil- hidroxilamină (Å. Cope, 1955):

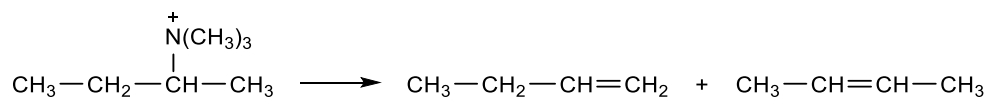


Reacția aceasta înlocuiește de multe ori cu succes degradarea Hofmann, pentru producerea de alchene.

5. *Mecanismul* reacției de degradare a bazelor cuaternare de amoniu este acela al unei reacții de eliminare bimoleculară (E2; v. p. 194), după cum au arătat măsurătorile cinetice. Sub acțiunea ionului hidroxil (o bază puternică) se elimină un proton din poziția β față de atomul de azot:



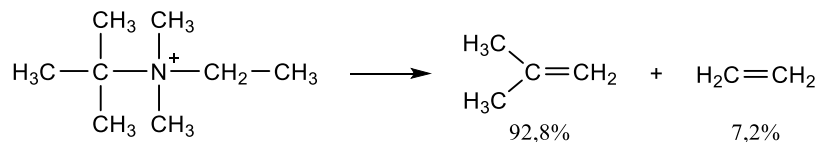
Când structura ionului cuaternar de amoniu este de așa natură încât pot lua naștere mai multe alchene, se formează preferențial alchena cu cel mai mic număr de substituenți la dubla legătură (regula lui Hofmann), de ex.:



Regula lui Hofmann se aplică și la reacțiile de eliminare ale altor săruri oniu, de ex. ale sărurilor de sulfoniu (p. 384).

După cum se vede, eliminarea are loc în sensul opus celui observat la compușii halogenați secundari sau terțiari (regula lui Zaitsev, p. 525), unde se formează de preferință alchena cea mai substituită.

Regula lui Hofmann comportă excepții importante, observate la compușii care conțin două grupe alchil diferite capabile de a da olefine. Astfel, la descompunerea termică a următorului hidroxid de tetraalchilamoniu, din cele două olefine ce se pot forma, rezultă predominant izobutenă și nu etenă, așa cum ar fi de prevăzut conform acestei reguli:

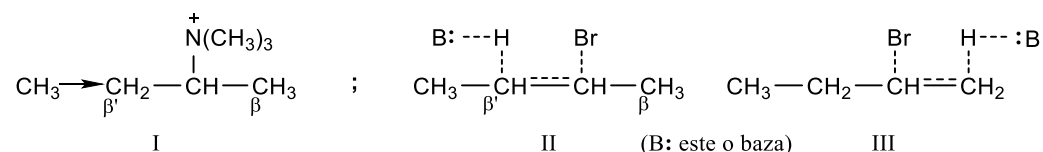


În general se poate spune că, dintre grupele alchil primare, grupa etil se elimină cel mai ușor (ca etenă), așa cum prevede regula lui Hofmann. Când în moleculă se găsesc însă grupe alchil terțiare, secundare și primare ordinea eliminării este terțiar > secundar > primar.

Regulile lui Hofmann și Zaitsev sunt (aproximativ) valabile numai în eliminările cu mecanism E2, cum sunt eliminările din compuși oniu și cele din compuși halogenați sub acțiunea bazelor tari.

În eliminările din ioni oniu joacă un rol hotărâtor efectul inductiv atrăgător de electroni exercitat de sarcina ionică asupra legăturilor C—H vecine. Datorită acestui efect atomul C din β este pozitivat mai tare decât C din β', care este negativat de efectul inductiv respingător de electroni al grupei CH₃ vecine (formula I); primul, fiind mai acid, cedează

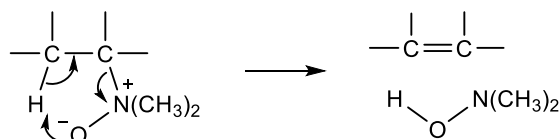
de preferință un proton bazei:



La compușii halogenați, efectul inductiv al atomului de brom, mult mai slab, este fără influență. Mersul reacției este hotărât de stabilitatea stării de tranziție, care este determinată de aceiași factori ca stabilitatea alchenei finale. Starea de tranziție II este mai stabilă decât III, din aceleași cauze pentru care 2-butena este mai stabilă decât 1-butena (2-butena are o căldură de hidrogenare mai mică decât 1-butena, este deci mai stabilă; v. p. 98) (Hughes și Ingold, 1941).

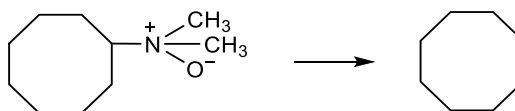
În reacțiile cu mecanism E1 (în care eliminarea are loc într-un carbocation, v. p. 137) ar fi de așteptat ca un anumit carbocation să dea totdeauna aceeași alchenă (și anume pe cea mai stabilă termodinamic), independent de grupa deslocuită (X = Cl, Br, I sau $^+\text{SR}_2$). Cu alte cuvinte ar trebui să se aplice regula lui Zaitsev. Acest lucru este adevărat numai atunci când solvoliza se efectuează în dizolvanți cu mare putere de solvatare (de ex. EtOH de 80 %) în care carbocationii dăinuiesc un timp relativ lung (Ingold, Hughes). În dizolvanți cu bazicitate slabă și putere mică de solvatare (ca acidul acetic), eliminarea protonului are loc într-un moment când grupa deslocuită se află încă în apropierea centrului ionic pozitiv, ea servind chiar ca o bază pentru fixarea protonului. În aceste condiții, alchena formată depinde de natura (bazicitatea) grupei deplasate, de dizolvanț, de efectele inductive sau conjugative și sterice ale substituenților vecini. Regulile Zaitsev și Hofmann sunt de puțin folosite în aceste cazuri mai complicate (D. J. Cram, 1963).

Descompunerea termică a aminoxizilor decurge printr-un mecanism intramolecular, cu stare de tranziție ciclică:

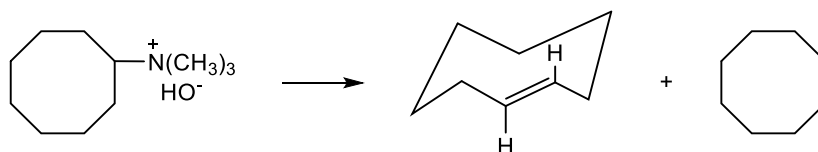


Reacțiile de acest tip (mecanism E1) sunt *stereoselective*, cele două grupe eliminate se află în poziția *cis*, spre deosebire de marea majoritate a celorlalte reacții de eliminare care decurg stereoselectiv *trans* (v. vol. II).

Astfel, descompunerea Cope a ciclooctil-dimetilaminoxidului duce la *cis*-ciclooctenă (stabilă):

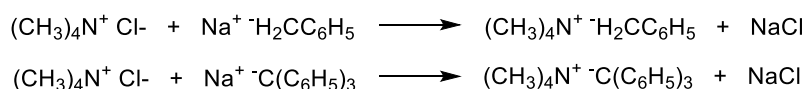


în timp ce degradarea Hofmann dă predominant izomerul *trans* (nestabil):

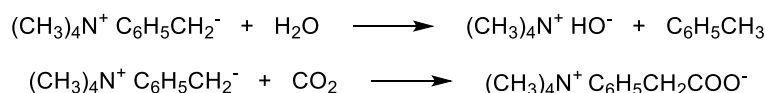


Stereochimia compușilor azotați. 1. *Problema azotului pentavalent.* Încă înainte de precizarea noțiunilor de electrovalență și covalență (care s-a produs între anii 1916 și 1923), o serie de observații indicau clar că în sărurile de amoniu există o deosebire între una din valențele atomului de azot și celelalte patru. Menționăm două asemenea observații, pentru interesul lor încă actual.

a. Toate încercările pentru a obține compuși de tipul NR_5 au dat greș. Două substanțe corespunzând aparent acestei formule, obținute dintr-o sare cuaternară de amoniu și benzilsodiu, respectiv trifenilmetil-sodiu, sunt în realitate combinații ionice, ca și derivații sodați din care provin (W. Schlenk, 1916):

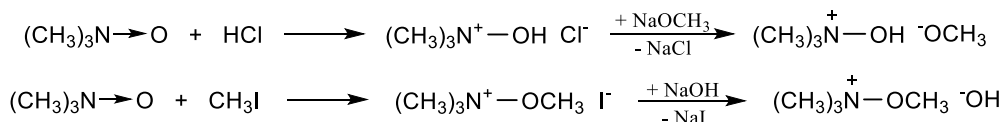


Compușii aceștia, de culoare roșie intensă, se descompun imediat ce vin în contact cu aerul și reacționează cu apa și cu bioxidul de carbon, în același mod ca derivații sodați respectivi (v. p. 475):

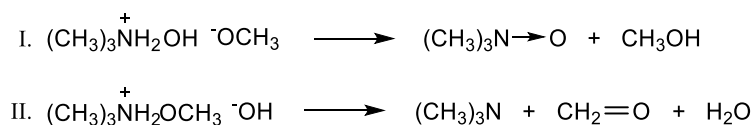


Din aceste reacții reiese clar că restul benzii este legat sub formă de anion. Compusul trifenilmetilic, formulat mai sus, conduce curentul electric în soluție piridinică și are deci, de asemenea, structură ionică.

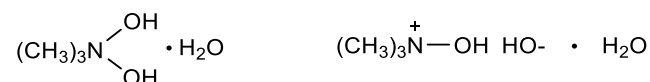
b. Pornind de la trimetilaminoxid se obțin, pe următoarele căi, doi derivați metoxilați diferiți (J. Meisenheimer, 1911):



Acești doi compuși se deosebesc în comportarea lor chimică, de ex. se descompun în mod diferit, la încălzire:



Este deci justificată atribuirea de formule diferite, ca mai sus. Urmează de aici că nici hidratul trimetilaminoxidului (p. 415) nu poate avea o formulă cu azot „pentavalent”, ci structura sa este aceea a unei baze cuaternare de amoniu:



Teoria mecanic-cuantică a lămurit mai târziu cauzele pentru care atomul de azot nu poate fixa zece electroni în stratul său de valență.

2. *Stereochimia compușilor cuaternari de amoniu.* a. Stereochimia clasică a ajuns la concluzia că cei patru substituenți ai atomului de azot, din ionul cuaternar de amoniu, sunt orientați în spațiu după schema tetraedrică, întocmai ca la carbon. Astfel, sărurile cuaternare de amoniu, cu patru substituenți la azot, $[\text{abcdN}]\text{X}$, pot fi obținute sub forma a doi izomeri optic activi (W. Pope, 1899). (Scindarea racemicului în enantiomeri se face cu ajutorul acidului

S-a încercat să se explice inexistența izomeriei optice la aminele terțiare prin ipoteza că moleculele acestor compuși au configurație plană. S-a dovedit însă prin analiză cristalografică cu raze X că atomii de azot, în hexametilentetramină, au configurație piramidală; în același sens pledează faptul că amoniacul și aminele au momente electrice diferite de zero. Spectrul în infraroșu al amoniacului indică o moleculă de forma unei piramide turtite, cu baza triunghiulară și atomul de azot în vârf.

b. Este astăzi dovedit că inexistența izomeriei optice la aminele terțiare și secundare se datorește interconvertirii ușoare a celor doi stereoisomeri. În cursul mișcărilor vibratorii normale ale moleculelor conținând azot trivalent, atomul de azot oscilează neînterupt, străbătând planul celor trei substituenți. În cursul unei asemenea oscilații amina terțiară trece în enantiomerul ei (fig. 64); are loc o inversie a configurației ducând la racemizare.

La molecula de amoniac se produc 1900 inversii pe secundă, la 0°C. Tipul acesta de vibrație produce o dedublare a anumitor linii din spectrul în infraroșu al amoniacului, din a căror variație cu temperatura se calculează o energie de activare (barieră de energie) pentru trecerea atomului de azot prin planul atomilor de hidrogen, de cca. 6 kcal/mol. Barierea de energie la inversia configurației aminelor terțiare este probabil de același ordin de mărime. Un izomer optic este stabil,

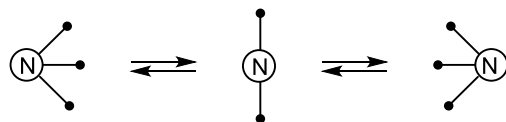
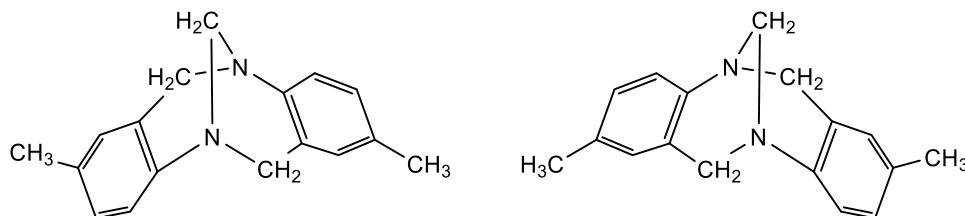


Fig. 64. Inversia configurației la aminele terțiare

la temperatura camerei, numai dacă energia de activare a inversării configurației este mai mare decât cca. 25 kcal/mol. Este deci imposibil să se obțină enantiomeri stabili ai aminelor terțiare.

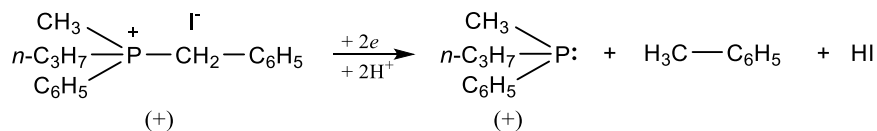
c. S-a putut însă scinda în izomeri optici un compus al azotului trivalent cu configurație fixată prin imobilizarea atomilor de azot în cicluri rigide (așa-numita bază a lui Troeger, obținută prin condensarea *p*-toluidinei cu formaldehidă) (V. Prelog, 1944):



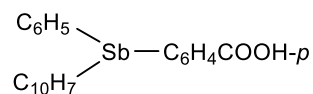
Compusul acesta, cu $[\alpha]_D^{16} = \pm 287^\circ$, se racemizează repede în soluție alcoolică de HCl, dar suportă sublimarea în vid.

4. *Stereochimia fosfinelor, arsinelor și stibinelor.* S-au calculat, pe baza spectrelor în infraroșu, barierele de energie pentru inversarea configurației la câteva combinații ale elementelor din grupa V a sistemului periodic, iar din acestea s-au calculat următoarele timpuri de înjumătățire pentru inversarea unei configurații: NH_3 $2,5 \cdot 10^{-11}$ sec; PH_3 $2,3 \cdot 10^{-6}$ sec; $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ 2 ore; AsH_3 1,4 ani (R. E. Weston, 1954). Experiența a arătat că fosfinele, arsinel și stibinele cu molecule mai complicate sunt chiar mai stabile decât prevăd aceste calcule.

S-a obținut o fosfină terțiară optic activă, prin reducerea electrolică a unei sări (optic active) de benzilfosfoniu (L. Horner, 1961):



Metil-*n*-propil-fenil-fosfina dextrogiră, astfel obținută, se racemizează încet în toluen la fierbere. Energia de activare a inversiei configurației este evaluată la cca. 25 kcal/mol.



Au fost, de asemenea, obținute arsine și stibine optic active. *p*-Carboxifenil- α -naftil-fenil-stibina, cu formula de mai sus, a fost scindată în enantiomeri cu ajutorul unei amine optic active, (+)-1-feniletilamina (Campbell și White, 1958).

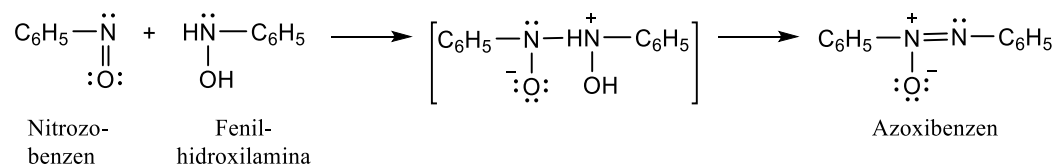
V. COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI (II)

(FUNCTIUNI CU DOI SAU MAI MULȚI ATOMI DE AZOT)

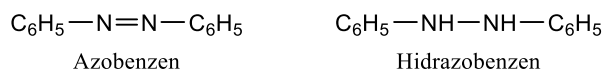
1. AZOXI-DERIVAȚI, AZO-DERIVAȚI ȘI HIDRAZO-DERIVAȚI AROMATICI

Prin reducerea nitrobenzenului în soluție acidă se formează amina primară, anilina. Producții intermediari în această reacție sunt nitrozobenzenul și fenilhidroxilamina. Ultima se poate izola atunci când se efectuează reducerea în mediu neutru (p. 551).

Dacă reducerea are loc *în mediu alcalin*, producții intermediari, nitrozobenzenul și fenilhidroxilamina, reacționează între ei și dau *azoxibenzen*. Reacția ne-o putem închipui ca o adiție, urmată de eliminarea unei molecule de apă:



Când se lucrează cu agenți reducători slabi, reacția se oprește aici și *azoxibenzenul* poate fi izolat. Cu agenți reducători puternici, de ex. cu zinc și hidroxid de sodiu, reducerea continuă, trecând prin faza *azobenzenului*, până la *hidrazobenzen*:



Acest mod de a reacționa este specific nitro-derivaților aromatici.

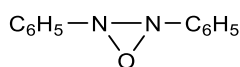
Azoxi-derivați. O metodă simplă pentru obținerea azoxi-derivaților simetrici este încălzirea nitro-derivatului cu alcool, în prezența unei mici cantități de hidroxid alcalin (N. N. Zinin, 1841).

În aceste condiții, alcoolul cedează hidrogenul necesar reducerii, trecând în aldehydă:

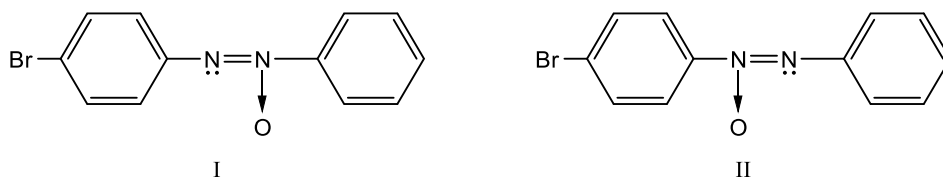


Azoxi-derivații se pot obține și prin reacția arătată mai sus dintre nitrozo-derivat și fenilhidroxilamină, preparați separat. Dacă se pornește de la un nitrozo-derivat și o arilhidroxilamină cu radicali diferiți, se obțin azoxi-derivați cu substituenți deosebiți în cele două nuclee benzenice. Se mai pot prepara azoxi-derivați pornind de la azo-derivați, prin oxidare cu apă oxigenată în soluție de acid acetic.

Azoxi-derivații se formulau înainte cu un ciclu de trei atomi:

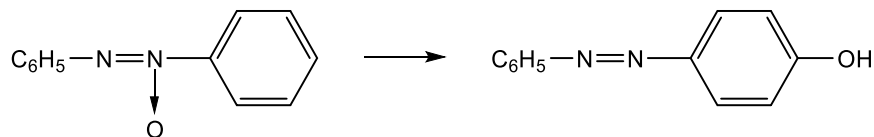


S-a dovedit însă că azoxi-derivații cu radicali diferiți, cum este *p*-bromazoxibenzenul, există în două forme izomere, α (p. t. 73°) și β (p. t. 92°). Această izomerie nu se poate explica prin formula ciclică, de aceea s-a adoptat o formulă în care oxigenul este legat numai de unul din atomii de azot (A. Angeli, 1913). Legătura dintre azot și oxigen este coordinativă, la fel ca în aminoxizi. Atomul de oxigen este legat prin doi electroni aparținând amândoi azotului, ceea ce se notează în modul arătat mai sus sau printr-o săgeată pornind de la atomul care cedează electroni spre cel care-i primește:



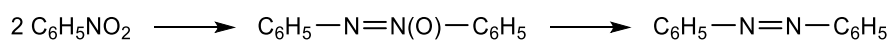
Izomerul α are formula I și izomerul β formula II, căci acesta din urmă reacționează cu brom, substituindu-se la grupa fenil, în timp ce izomerul α nu reacționează cu acest element. Este rațional să admitem că numai acela dintre izomeri reacționează cu bromul, care are lângă grupa fenil un atom de azot cu electroni neparticipanți, întocmai ca azobenzenul (v. mai jos), care și el reacționează ușor cu bromul. Perechea de electroni neparticipanți de la azot se conjugă *p*- π cu nucleul, întocmai ca la anilină (p. 562), ușurând substituția.

Azoxibenzenul formează cristale (foițe) galbene, cu p.t. 36°. Prin reducere trece în azobenzen. Sub acțiunea acidului sulfuric conc., atomul de oxigen migrează în poziția *para* a unuia dintre nucleele benzenice și se obține *p*-hidroxiazobehzenul (transpoziție Wallach):

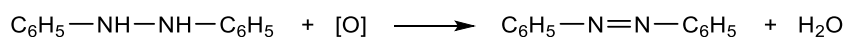


Această reacție este de tipul transpozițiilor de la atomul de azot la nucleu, descrise mai înainte. *p*-Hidroxiazobenzenu, care se formează, este un colorant azoic și se poate obține și prin cuplarea sărurilor de diazobenzen cu fenol.

Azo-derivați aromatici. *Azobenzenul* se prepară prin reducerea nitrobenzenului cu pulbere de fer sau de zinc și hidroxid de sodiu. Intermediar se formează azoxibenzen, care se reduce mai departe:

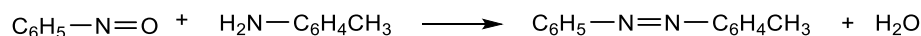


În reacția aceasta se formează și *hidrazobenzen*, dacă se prelungește acțiunea agentului reducător. Hidrazobenzenul se dehidrogenează însă ușor, prin simplul contact cu aerul:



Reducerea nitrobenzenului, până la azobenzen, se poate efectua de asemenea pe cale electrolică, în mediu de hidroxid de sodiu, cu electrozi de fer.

Azo-derivații nesimetrice se mai pot prepara prin condensarea nitrozoderivaților cu amine primare:



O metodă cu numeroase aplicații pentru a obține derivați ai azobenzenului, conținând grupe hidroxi sau amino în unul din nucleele benzenice, este „cuplarea” derivaților diazoici cu amine sau fenoli (v. p. 608).

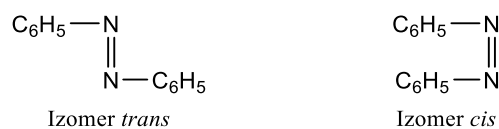
Azo-derivații sunt compuși neutri, *colorați*. Azobenzenul (forma *trans* obișnuită) formează cristale roșii-cărămizii, cu p.t. 68°. În apă, azo-derivații sunt insolubili; în alcool și benzen se dizolvă ușor. De la azobenzen derivă importanta clasă a coloranților azoici. Culoarea se datorește grupei N=N, numită *grupă cromoforă*. Prin hidrogenarea acestei grupe și transformarea ei în grupa hidrazo, NH—NH, culoarea combinației dispăre.

Surprinzătoare este marea stabilitate a azobenzenului față de temperaturi ridicate: el poate fi distilat (p.f. 295°) fără descompunere.

Descompunerea unui azo-derivat se datorește tendinței grupei —N=N— de a se desprinde de atomii de carbon, spre a forma molecula N₂, foarte stabilă. Marea stabilitate termică a azoderivaților aromatici, în contrast cu a celor alifatici (p. 435), se datorește unei conjugări a dublei legături N=N cu electronii π ai nucleului. Prin această conjugare, legăturile N—C din azobenzen dobândesc un caracter parțial de dublă legătură, ceea ce mărește energia lor de legătură.

Izomeria azobenzenului. Datorită dublei legături dintre cei doi atomi de azot, azo-derivații prezintă fenomenul izomeriei geometrice, întocmai ca derivații conținând duble legături C=C (despre configurația spațială a atomului de azot v. „Oxime”, p. 540).

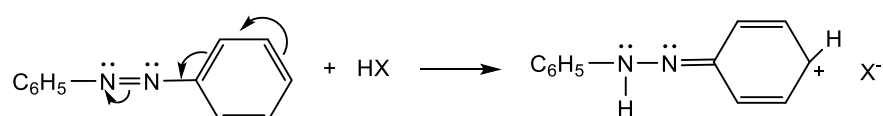
Prin expunerea azobenzenului obișnuit la lumina ultravioletă, el absoarbe energie și se transformă parțial într-o formă izomeră (p.t. 71°), până la stabilirea unui echilibru. Determinarea configurației sterice a celor doi izomeri s-a făcut pe baza momentelor electrice: izomerul obișnuit stabil are momentul electric zero, în consecință i se atribuie configurația *trans*; celălalt izomer are momentul electric 3,0 D și este deci forma *cis* (v. și p. 43):



Aceste configurații au fost confirmate prin determinări cu raze X (metoda Fourier) la cristalele celor doi izomeri.

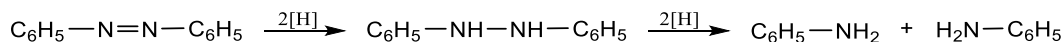
Izomerul *cis* este relativ nestabil. La lumina difuză a zilei el se transformă în izomerul *trans*; în stare cristalizată, poate fi însă conservat la întuneric. Culoarea izomerului *cis* este puțin mai închisă, iar solubilitatea mai mare, decât a izomerului *trans*. Căldura de reacție a transformării $cis \leftrightarrow trans$ este de cca. 11 kcal/mol; energia de activare a acestei reacții este de 23 kcal/mol.

Proprietăți chimice. Azo-derivații sunt substanțe neutre, care nu reacționează cu acizii, nici cu bazele, în soluție apoasă. Cu acizii minerali tari (HCl, H₂SO₄) formează compuși care însă nu sunt simple săruri, căci spectrele lor de absorbție sunt mult deosebite de ale substanțelor inițiale. Formula lor probabilă este:



Cu apa se regenerează azo-derivatul inițial.

Azo-derivații se hidrogenează ușor când sunt tratați cu agenți reducători, de ex. amalgam de sodiu sau zinc și hidroxid de sodiu și trec în hidrazo-derivați:



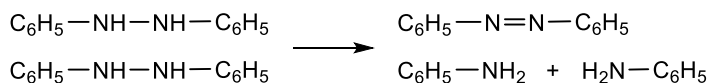
Cu agenți reducători puternici, cum sunt acidul iodhidric, clorura stanoasă, ditionitul de sodiu în soluție alcalină sau prin hidrogenare catalitică, molecula se rupe la legătura dintre cei doi atomi de azot și se obțin amine primare. Această rupere a legăturii N-N, sub influența agenților reducători puternici, este caracteristică pentru toate combinațiile care conțin doi atomi de azot legați unul de altul. Reacția servește pentru a prepara anumite amine primare și pentru stabilirea structurii coloranților azoici, care prin rupere reductivă se transformă în două amine primare mai ușor de identificat.

Hidrazo-derivați (Diaril-hidrazine simetrice). Hidrazo-derivații se obțin, precum s-a arătat mai sus, prin reducerea azo-derivaților, cu agenți reducători slabi, sau direct din nitro-derivați, prin reducere cu zinc și hidroxid de sodiu.

Hidrazobenzenul formează cristale incolor, neutre, cu p.t. 131°. La aer se dehidrogenează ușor, transformându-se cantitativ în azobenzen. Reacția se realizează, deosebit de repede, suflându-se aer printr-o suspensie de hidrazobenzen în hidroxid de sodiu.

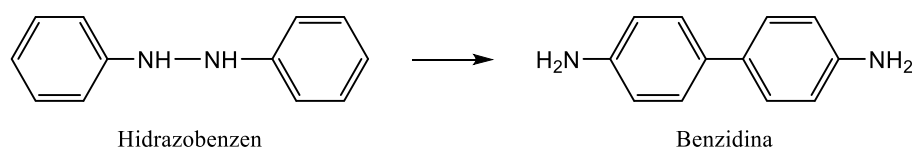
Prin reducere energetică, molecula hidrazobenzenului se rupe în două molecule de anilină, după cum s-a formulat mai sus.

Stabilitatea termică a hidrazobenzenului este mult mai mică decât a azobenzenului. Încălzit (de ex. în eprubetă), la 200–300°, el se transformă în azobenzen și anilină (disproporționare):

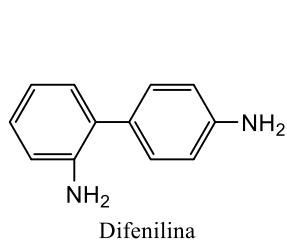


Transferul de hidrogen se produce homolitic, printr-o reacție înlănțuită.

Transpoziția benzidinică. Hidrazobenzenul suferă, când este încălzit scurtă vreme cu acizi minerali (sulfuric, clorhidric) diluați, o transpoziție intramoleculară constând formal în ruperea legăturii N–N, rotirea celor două nuclee benzenice cu 180° și împreunarea lor prin pozițiile *para*. Se obține *p,p'*-diaminobifenilul sau *benzidina*:

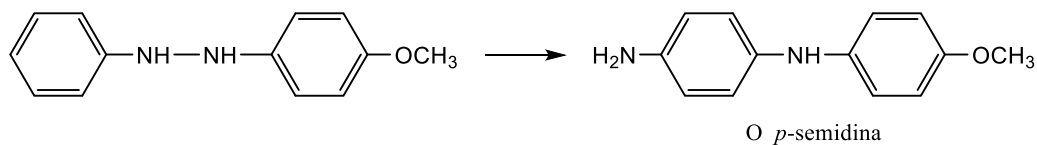


Transpoziția aceasta este o reacție de tipul migrărilor de la grupa funcțională la nucleu (v. p. 568), producându-se însă simultan la ambele nuclee.

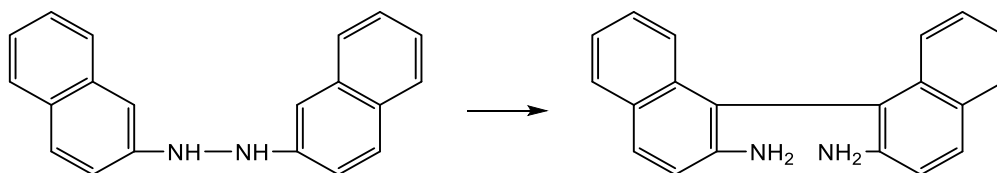


În cazul cel mai simplu, al hidrazobenzenului, produsul principal (85%) al reacției este benzidina. Alături de ea se formează în cantitate mică (15%) și *difenilina*, cu formula alăturată, rezultată din rotirea unuia din nuclee cu 180°, a celui alt cu 60° (transpoziție difenilinică). După cum se vede, tendința cea mai mare este ca transpoziția să se facă în poziția *para*, ca la toate reacțiile de acest fel, și numai într-o proporție mică în *orto*.

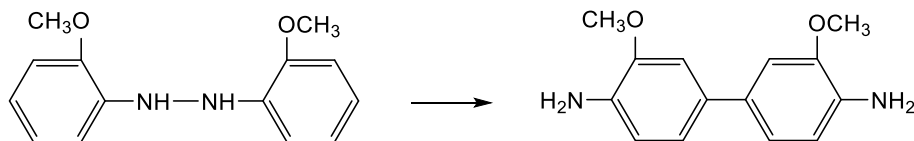
Când poziția *para* este ocupată cu COOH sau SO₃H, aceste grupe sunt eliminate din moleculă și se obține benzidina respectivă. Dacă în poziția *para* se află însă grupe ce nu se pot elimina, ca metoxilul OCH₃, se rotește un singur nucleu și se obține o diamină primară-secundară. O asemenea transpoziție se numește *semidinică*, de ex.:



În seria naftalinei se produc de obicei *transpoziții orto-benzidinice*, ducând la *o,o'*-diamine, de ex. în cazul β-hidrazonaftalinei:



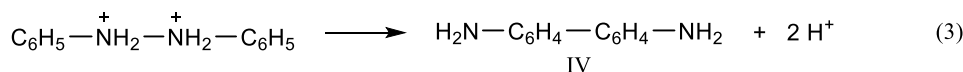
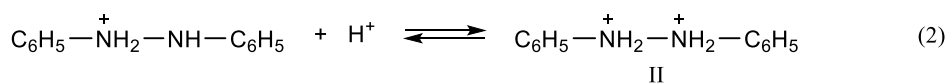
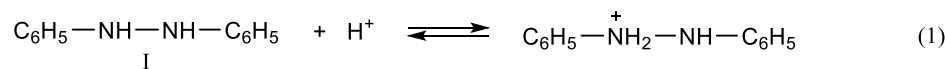
Mecanismul transpoziției benzidinice este intramolecular. Aceasta s-a dovedit supunându-se condițiilor în care are loc reacția, un amestec de *o,o'*-dimetoxi- și de *o,o'*-dietoxi-hidrazobenzen. Primul dă *m,m'*-dimetoxibenzidina:



iar cel de-al doilea dă benzidina similară cu grupe OC_2H_5 în loc de OCH_3 . Amestecul celor doi hidrazo-derivați nu dă decât aceste două benzidine; nu se formează o benzidină mixtă, cu o grupă OCH_3 în unul din nuclee și o grupă OC_2H_5 în celălalt. De aici urmează (având în vedere că vitezele celor două transpoziții nu sunt prea diferite, cca. 1 : 6) că moleculele de hidrazobenzen nu se rup în cursul reacției în fragmente care se împreună apoi la întâmplare, ci fiecare moleculă de hidrazo-derivat se transpune independent de altele (Ingold, 1933). Pe de altă parte s-a dovedit că semidina nu este un intermediar al reacției, căci ea nu se transpune în benzidină, la tratare cu acizi.

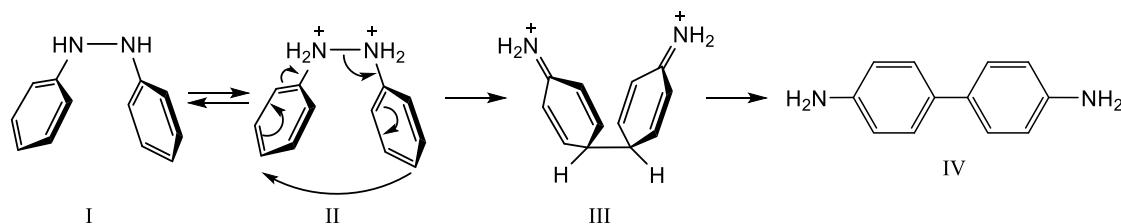
Din vasta literatură contradictorie asupra acestui subiect, se desprind următoarele mecanisme, care sunt în concordantă cu multe din faptele observate.

a) Măsurătorile cinetice au arătat că transpoziția benzidinică este o reacție de ordinul III, și anume de ordinul I față de concentrația hidrazobenzenului și de ordinul II față de concentrația ionilor de hidrogen, respectiv a acidului servind drept catalizator. Este probabil că reacția decurge în trei etape consecutive:



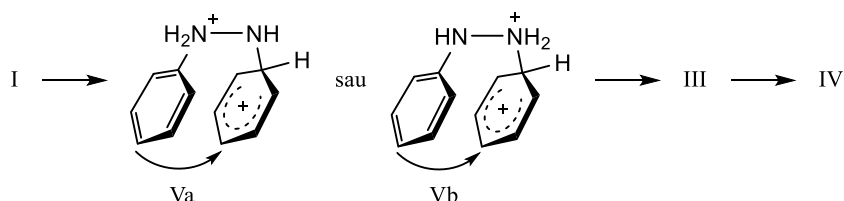
Reacțiile 1 și 2 sunt echilibre protolitice; transpoziția propriu-zisă se produce în reacția 3 ireversibilă. Reacția 1 este rapidă, ca orice reacție protolitică. De asemenea sunt indicii că și reacția 3 este rapidă (Pongratz). Se admite (G. S. Hammond, 1953) că reacția 2 este reacția lentă, determinantă de viteză. Reacția aceasta, deși o protoliză, poate fi lentă, fiindcă existența sarcinii pozitive, la primul atom de azot, se opune adăptării unui nou proton la cel de-al doilea atom de azot.

Procesul propriu-zis al transpoziției este încă obscur. Forța motoare a reacției este probabil respingerea dintre cele două sarcini pozitive vecine; aceasta favorizează ruperea legăturii N—N, care este și cea mai slabă legătură din moleculă. Este mai greu de înțeles cum se formează legătura dintre pozițiile *para* ale celor două nuclee benzenice. Reacția fiind intramoleculară, este probabil că ruperea legăturii N—N și formarea legăturii *p—p'* decurg sincron. Trebuie să admitem deci că reacția decurge printr-o stare de tranziție ciclică, în cursul căreia cele două inele benzenice adoptă o orientare paralelă și se apropie prin pozițiile *para* până la distanța unei legături C—C:



Schema aceasta prezintă unele dificultăți căci, în poziția și la distanța impuse de starea de tranziție admisă mai sus, cele două inele benzenice trebuie să se respingă puternic datorită norilor de electroni π care le înconjură de fiecare parte.

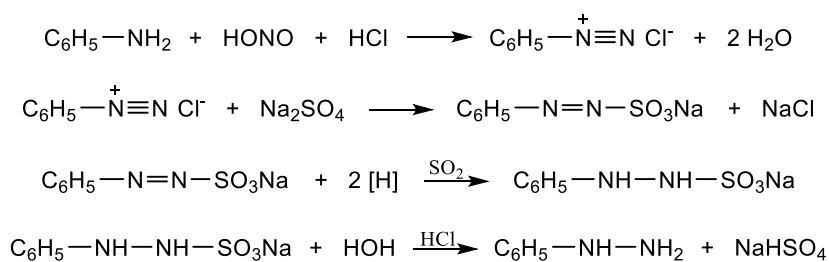
b) Cercetări mai noi au dus la concluzia că intermediarul prin care decurge transpoziția este de tipul V (G. A. Olah, Z. J. Allan, M. Lupeș, 1972), care ia naștere prin adățiia celui de-al doilea proton la inelul aromatic (v. p. 242). Printr-o reacție de substituție electrofilă aromatică intramoleculară, se formează benzidina diprotonată la atomii de carbon (III); aceasta a fost identificată spectral la tratarea hidrazobenzenului cu $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SO}_2$ la -78° .



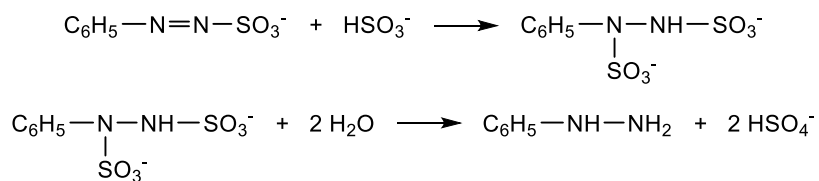
Din același intermediar V, se poate forma și difenilina prin substituerea inelului protonat în poziția *ortho*.

Benzidina se fabrică industrial, în mari cantități, din hidrazobenzen, prin transpoziția descrisă mai sus și servește ca intermediar în fabricarea unor importanți coloranți azoici. Benzidina formează cristale incolore cu p.t. 128° . Sulfatul ei este greu solubil în apă.

Monoaril-hidrazine. Metoda generală de preparare a *fenilhidrazinei* (și a multor derivați ai ei) pornește de la anilină (sau de la amine primare aromatice substituie în nucleu). Acestea întâi se diazotează; sarea de diazoniu se combină cu sulfat de sodiu, obținându-se sarea acidului diazobenzensulfonic (p. 598), care se reduce cu bioxid de sulf și se hidrolizează prin încălzire cu acid clorhidric (Emil Fischer, 1878):



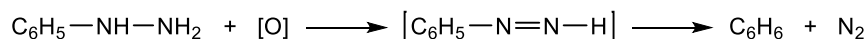
Este foarte probabil că penultima reacție din succesiunea de mai sus nu este o reducere (transfer de electroni și de protoni), ci o adățiie nucleofilă a ionului de sulfat acid, după care urmează hidroliza ambelor grupe sulfonice (R. Huisgen, 1961):



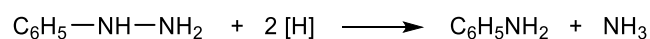
În câteva cazuri acizii disulfonici de acest tip au putut fi izolați.

Principalul reprezentant al acestei clase de combinații este *fenilhidrazina*, $C_6H_5-NH-NH_2$, un lichid incolor, care cristalizează la $+20^\circ$ și fierbe la 241° , descompunându-se. Din acest motiv trebuie distilat în vid. La aer fenilhidrazina se colorează încet, în roșu-brun, prin oxidare. Este o bază slabă, care dă săruri cu un singur echivalent de acid.

Fenilhidrazina este un agent reducător puternic. Ea reacționează, la rece, cu soluția Fehling. Producții oxidării sunt azot molecular și benzen. Agentul oxidant produce, fără îndoială, o dehidrogenare asemănătoare cu a hidrazobenzenului, însă derivatul azoic ipotetic care ar trebui să se formeze, fenildiimina, nu poate exista:

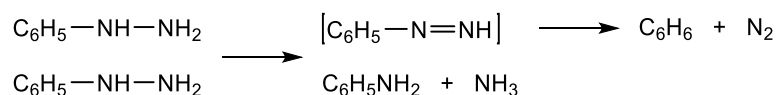


Sub acțiunea agenților reducători puternici, cum sunt staniul și acid clorhidric sau acidul iodhidric, se formează anilină și amoniac:

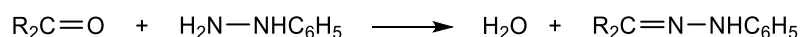


Această rupere hidrogenantă a moleculei, între cei doi atomi de azot este o reacție caracteristică a tuturor derivaților hidrazinei (v. p. 564).

Descompunerea termică a fenilhidrazinei se produce la încălzirea acestui compus peste punctul de fierbere (300°) și este o disproporționare asemănătoare cu a hidrazobenzenului. Reacția are loc între două molecule, dintre care una se dehidrogenează, iar cealaltă se hidrogenează rupându-se. Rezultă anilină, amoniac, benzen și azot:

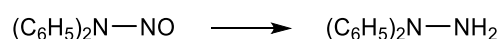


Fenilhidrazina reacționează în mod caracteristic cu aldehydele și cu cetonele, eliminând o moleculă de apă și dând *fenilhidrazone*:

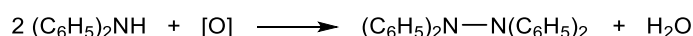


Fenilhidrazonele, au în multe cazuri, tendința de a cristaliza frumos. Ele au puncte de topire caracteristice și servesc la izolarea aldehydelor și cetonele din amestecuri și la identificarea lor. De aceea, fenilhidrazina este un reactiv adesea întrebuințat în cercetarea produșilor naturali cu grupe $C=O$, mai ales a zaharurilor. Fenilhidrazina servește la fabricarea unor medicamente (piramidon) și a unor coloranți.

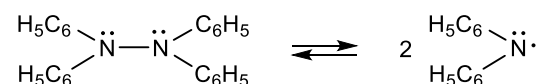
Diaril-hidrazinele nesimetrice se obțin din nitrozamine, prin reducere blândă:



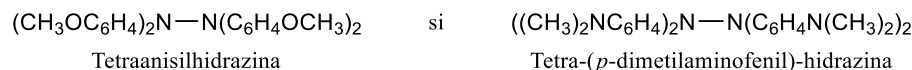
Radicali liberi cu centrul radicalic la azot. 1. *Radicali diaril-aminil.* Prin oxidarea difenilaminei cu permanganat de potasiu, în soluție de acetună, se obține *tetrafenilhidrazina*:



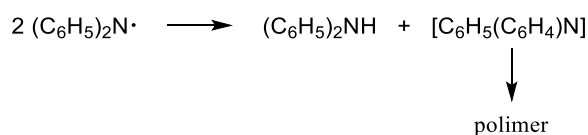
Tetrafenilhidrazina disociază în radicali liberi (H. Wieland, 1912):



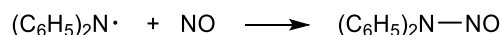
Soluția tetrafenilhidrazinei în xilen se colorează pe la 80°; culoarea dispare la răcire, din cauza reasocierii radicalilor. Introducerea de grupe CH₃O și (CH₃)₂N în pozițiile *para* ale nucleelor benzenice stabilizează radicalii. Următorii compuși disociază în soluție, la temperatura camerei:



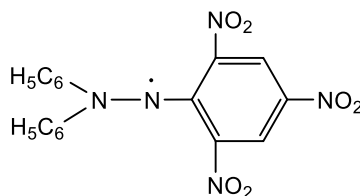
În soluție, radicalii difenil-aminil și dianisil-aminil sunt colorați verde, iar bis-(*p*-dimetilaminofenil)-aminilul, galben; aceste soluții nu satisfac legea lui Beer. Radicalii diaril-aminil sunt instabili afară de cazul când unul din inelele aromatice este substituit cu grupe donoare de electroni iar celălalt cu grupe acceptoare (A. T. Balaban, 1967). În soluție, la cald, se produce încet un transfer de hidrogen, prin care ia naștere difenil-amină și un fragment mai sărac în hidrogen, care se stabilizează trecând într-un polimer:



Spre deosebire de radicalii carbonului, radicalii diaril-aminil nu reacționează cu oxigenul. În schimb se combină cu oxidul de azot (care posedă un electron impar) formând nitrozamine. Aceasta este reacția de recunoaștere caracteristică a acestor radicali:

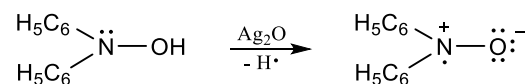


2. *Radicalul difenil-picril-hidrazil.* Prin tratare cu 2,4,6-trinitroclorbenzen (clorură de picril), 1,1-difenilhidrazina (v. mai sus) dă o hidrazină trisubstituită care, prin oxidare cu PbO₂ în cloroform, trece în radicalul difenil-picril-hidrazil (St. Goldschmidt, 1922):



Compusul acesta formează cristale de culoarea permanganatului de potasiu. Atât în stare solidă cât și în soluție există exclusiv sub formă de radical liber, ceea ce se recunoaște prin măsurarea susceptibilității paramagnetice. De asemenea este stabil față de oxigen, așa că poate fi conservat indefinit fără precauții speciale. Hidrochinona îl reduce la hidrazina respectivă.

3. *Radicali diaril-aminiloxizi*. Un tip diferit de radicali se obține prin oxidarea difenil- hidroxilaminei cu oxid de argint:



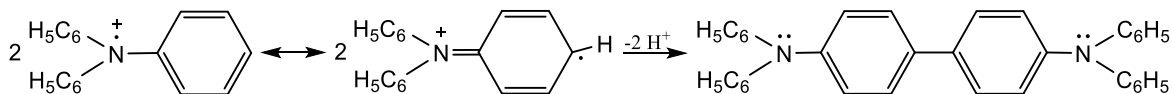
Oxidul de difenil-aminil este roșu intens, cristalizat și are un spectru asemănător cu al hipoazotidei, cu care se aseamănă structural. Spre deosebire de aceasta, nu se dimerizează însă, nici chiar la -70° . Este redus ușor la difenilamină.

4. *Radicali-ioni de triaril-aminil*. Tri-*p*-tolilamina, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}$, o amină terțiară aromatică, omoloagă trifenilaminei, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, (v. p. 554 și 559) și stabilă la încălzire ca și aceasta, reacționează ușor cu halogenii sau cu perchlorat de argint și iod dând săruri cristalizate, colorate intens albastru (numite și *săruri de aminiu*) (H. Wieland: E. Weitz, 1926) (Ar = $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$):



Aceste săruri conțin un *radical-ion*, izoelectronic cu radicalul liber trifenilmetil și stabilizat prin conjugare în același mod ca acesta (p. 281). Sărurile radicalilor-ioni triaril-aminil sunt solubile în apă, hidrolizându-se slab. Cu agenți reducători ele regenerează amina inițială.

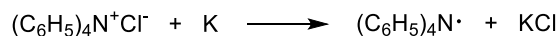
Trifenilamina se comportă altfel decât tritolilamina, față de oxidanți și acizi; și în cazul acesta apare o culoare albastră, dar la reducere nu se mai obține amina inițială ci tetrafenil-benzidină. Este probabil că aceasta ia naștere prin dimerizarea radicalului-ion (o reacție imposibilă la tritolilamină, din cauza blocării pozițiilor *para* cu grupe metil):



Prin oxidarea acestui derivat de benzidină rezultă un colorant semichinonic (colorant Wurster, vol. II).

Cunoscuta reacție de culoare albastră a difenilaminei cu oxidanți (în special cu acizii azotos și azotic) este datorită unui colorant similar, format pe aceeași cale.

5. Diferit de acești radicali liberi este *amoniul cuaternar liber*. Acesta se obține, sub formă de soluție în amoniac lichid, prin electroliza, la -78° , în acest dizolvant, a sărurilor cuaternare de amoniu, sau prin tratarea lor cu potasiu metalic (H. Schlubach, 1921):



Amoniul liber are un electron *în plus* la atomul de azot față de configurația neonului și are deci la azot configurația electronică a unui metal alcalin. Comportarea corespunde acestei structuri. Soluția în amoniac lichid este albastră, ca a sodiului și potasiului. Cu iod formează $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{I}^-$, iar cu sulf dă naștere sulfurii de tetraetil-amoniu. La încălzirea soluției se descompune imediat în $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ și $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ care se dimerizează dând butan.

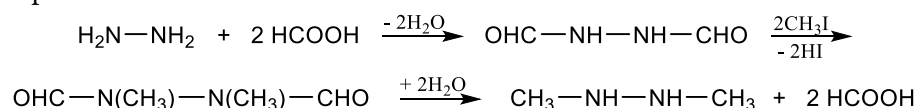
Azo-derivați și hidrazine alifaticе. Azo- și hidrazo-derivații aromatici se deosebesc mult de compuşii corespunzători alifatici, atât în ce privește prepararea cât și proprietățile.

Azo-derivații alifatici și dialchil-hidrazinele simetrice nu se pot obține prin reducerea nitro-derivaților în mediu alcalin, ca în seria aromatică. În schimb se poate aplica, în seria alifatică, o metodă fără analogie în cea aromatică, anume *alchilarea* hidrazinei și a derivaților ei.

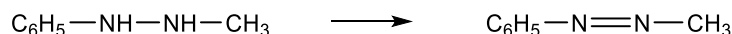
Prin alchilarea hidrazinei, de ex. cu iodmetan, resturile alchil intră numai la unul din atomii

de azot, obținându-se iodhidratul metilhidrazinei, $\text{H}_2\text{N}-\text{NHCH}_3$, al dimetilhidrazinei nesimetrice, $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, și o sare cuaternară, $[\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$. Dialchil-hidrazinele nesimetrice se mai formează din nitrozamine, prin reducere (v. p. 564).

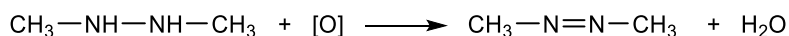
Dialchil-hidrazinele simetrice, cum este *dimetilhidrazina sim.*, se prepară pornindu-se de la hidrazină, care întâi se acilează prin încălzire cu acid formic, iar diformilhidrazina rezultată se metilează cu iodmetan sau mai bine cu dimetilsulfat, în mediu alcalin. Produsul obținut se saponifică apoi:



Din aceste hidrazine simetrice se prepară azo-derivații, ca și în seria aromatică, prin dehidrogenare. Reacția aceasta nu are însă loc atât de ușor ca acolo (cu aer), ci sunt necesari agenți oxidanți mai puternici, cum este dicromatul de potasiu. Din dimetilhidrazina sim. se obține *azometanul*:



Azo-derivații semiaromatici, cum este *benzenazometanul*, se obțin, în mod asemănător, prin dehidrogenare cu oxid de mercur:

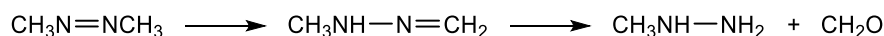


Azometanul, $\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$, este un gaz incolor (p.f. $1,5^\circ$), mult mai puțin stabil decât azobenzenul. Prin încălzire la temperaturi de $450-550^\circ$ se descompune dând aproape numai etan și azot, alături de puțin metan și etenă. Descompunerea aceasta este o reacție omogenă în fază gazoasă, unimoleculară, dând naștere inițial la radicali liberi metil:



Radicalii metil pot fi recunoscuți prin metoda obișnuită a oglinzilor (p. 373).

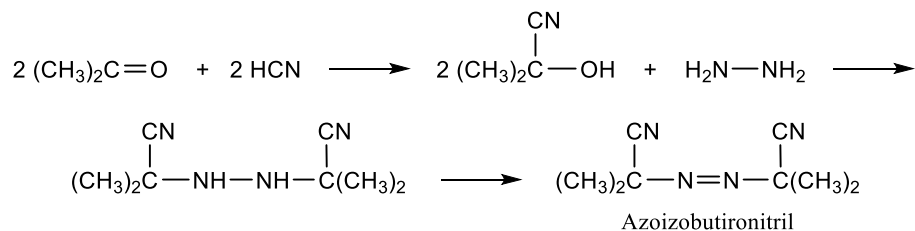
Azometanul se descompune cu acid clorhidric concentrat în metilhidrazină și formaldehidă. Intermediar are loc, fără îndoială, o izomerizare la metilhidrazona formaldehidei, care se hidrolizează:



Azo-derivații semiaromatici sunt mai stabili decât cei alifatici, din cauza conjugării grupei azo cu nucleul aromatic, dar mai nestabili decât azo-derivații aromatici. *Benzenazoetanul*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NCH}_2\text{CH}_3$, este un lichid gălbui, care fierbe la 180° cu ușoară descompunere. Prin încălzire cu acizi diluați dă fenilhidrazină și acetaldehidă, care iau naștere printr-o izomerizare și hidroliză similare celor formulate mai sus.

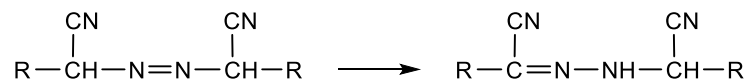
Importanță practică mare au dobândit *azonitrilii alifatici* și unii compuși similari, prin utilizarea lor ca *promotori* în reacții de polimerizare (p. 267), de clorurare (p. 421), de clorosulfonare (p. 391) și, în general, ca substanțe din care se obțin ușor radicali liberi în soluție.

Azonitrilii se prepară condensând o cetonă cu acid cianhidric și apoi cu hidrazină (ca sulfat) și oxidând compusul hidrazinic obținut, cu apă de clor (J. Thiele, 1896):



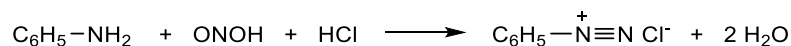
Azoizobutironitrilul, formulat mai sus, formează cristale cu p.t. cca. 109°, cu descompunere. Despre descompunerea termică a acestui compus, în radicali liberi, v. p. 376.

Prin metoda aceasta se pot prepara și azonitrili secundari, pornind de la aldehide în loc de cetone. Compușii aceștia sunt mai puțin folositori pentru obținerea radicalilor liberi, căci se izomerizează ușor, în dizolvanți polari, dând hidrazone:



2. DIAZO-DERIVAȚI AROMATICI

Prin tratarea aminelor primare aromatice cu acid azotos, în soluție apoasă, în prezența unui acid mineral puternic, clorhidric, sulfuric sau azotic, se formează *săruri de diazoniu* (Peter Griess, 1858). Din anilină, în prezența acidului clorhidric, se obține *clorura de benzendiazoniu* sau *clorura de diazobenzen*:



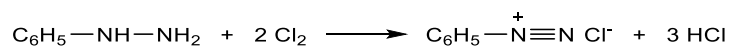
Aminele aromatice se deosebesc astfel fundamental de cele alifatiche care, tratate în mod asemănător, dau numai alcool și azot molecular (v. p. 444).

Reacția prin care se obțin sărurile de diazoniu, *diazotarea aminelor primare*, se efectuează, în practică, între 0 și +5°, sărurile de diazoniu fiind stabile numai la temperatură joasă. În soluția apoasă a aminei, conținând un exces de acid mineral (2,5 – 3 moli), se picură agitând o soluție concentrată și rece de nitrit de sodiu (1 mol). Reacția este rapidă și se obțin soluții apoase ale sărurilor de diazoniu, acestea fiind, cu puține excepții, ușor solubile în apă.

Aminele aromatice cu bazicitate mică, ale căror săruri sunt în mare parte disociate hidrolitic în apă, cum sunt nitroanilinele, nu se pot diazota în mediu apos. Diazotarea se efectuează, în acest caz, în acid sulfuric concentrat, iar nitritul de sodiu se adaugă solid.

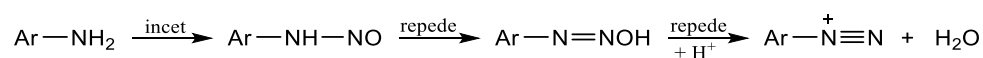
Pentru a obține *săruri de diazoniu în stare solidă*, se dizolvă sau se suspendă sarea aminei cu un acid tare, în acid acetic glacial și se adaugă, la rece, un ester al acidului azotos, nitrit de amil sau de etil. Sarea de diazoniu se precipită apoi cu eter. O reacție similară se poate realiza și în alcool anhidru, cu HCl gazos uscat.

O altă metodă pentru a obține săruri de diazoniu solide constă în tratarea fenilhidrazinei, în soluție alcoolică, la -80° , cu clor:



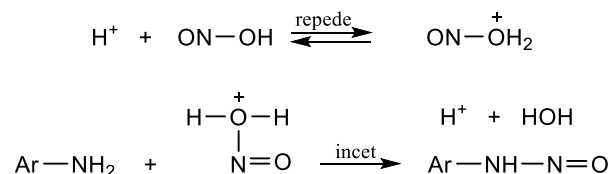
Unele săruri de diazoniu sunt greu solubile în apă și pot fi astfel izolate în stare solidă. Printre acestea se numără perchloratii de diazoniu și *perhalogenurile*. Cele din urmă se obțin tratând bromura de diazobenzen, cu o soluție de brom în bromură de potasiu. *Perbromura de diazobenzen*, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}]\text{Br}_3$ se precipită sub formă de cristale galbene. Ionul Br_3^- , din această substanță, este analog cu ionul I_3^- , din soluția de iod în iodură de potasiu. Cedează ca și acesta, ușor, o moleculă de halogen (de ex. când vine în contact cu o alchenă capabilă de a adăuga brom).

Mecanismul reacției de diazotare. Prin analogie cu formarea nitrozaminelor la nitrozarea aminelor secundare (p. 413), este mai mult decât probabil că la diazotarea aminelor primare se formează intermediar o nitrozamină primară. În soluție acidă, aceasta se transformă într-un ion de diazoniu:



Prin măsurători cinetice, efectuate în diferite condiții de reacție (E. D. Hughes și C. K. Ingold, 1958), s-a dovedit că acidul azotos nu reacționează ca atare (HNO_2), ci se transformă întâi într-o formă activă, printr-o reacție de echilibru rapidă (preechilibru). Reacția lentă, determinantă de viteză, este reacția acestei forme active cu amina primară (care reacționează sub formă de amină liberă, nu de ion de amoniu).

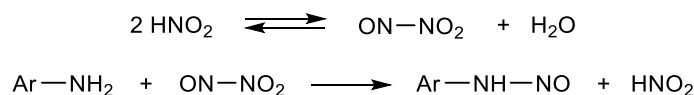
Când diazotarea se efectuează în soluție apoasă acidă (cca. 0,05 molară), forma activă este acidul conjugat al acidului azotos:



iar expresia cinetică a reacției este de ordinul III:

$$v = k_3[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{ArNH}_2]$$

În soluție neutră sau foarte slab acidă (0,002 molară), forma activă a agentului de nitrozare este trioxidul de azot și mersul reacției este următorul:



Forma generală a expresiei cinetice depinde în acest caz de reactivitatea aminei. Dacă aceasta este foarte reactivă, trioxidul de azot se consumă pe măsură ce se formează: viteza de reacție este egală cu viteza de formare a trioxidului de azot și este independentă de natura și concentrația aminei, iar cinetica este de ordinul II:

$$v = k_2[\text{HNO}_2]^2$$

Dacă însă amina nu este reactivă, ea se combină încet cu trioxidul de azot existent în soluție în concentrație mică, iar expresia cinetică a reacției devine de ordinul III:

$$v = k_3[\text{HNO}_2]^2[\text{ArNH}_2]$$

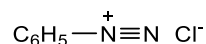
Variind natura aminei și concentrația acidului din soluție se obțin ordine de reacție intermediare între II și III.

În soluții conținând ioni de clor sau brom (diazotare cu HCl sau HBr) apar ca forme active ale agentului de nitrozare clorura de nitrozil, NOCl, respectiv bromura de nitrozil, NOBr, care se comportă în același mod ca trioxidul de azot.

Aminele se diazotează cu atât mai ușor cu cât sunt mai bazice. Când bazicitatea aminei este mult scăzută, din cauza unui substituent atrăgător de electroni din nucleu, cum este cazul la nitroaniline, diazotarea nu reușește decât în soluție de acid sulfuric conc. sau în alți acizi tari. În acest caz, forma activă a agentului nitrozant este probabil ionul de nitrozoniu, NO^+ (v. p. 548).

Sărurile de diazoniu solide sunt explozive și, din această cauză, greu de mânuit. Pentru cele mai multe scopuri nu se izolează sărurile solide, ci se utilizează direct soluțiile lor apoase, inofensive, obținute în modul arătat mai sus. Din cauza ușurinței cu care se prepară și a reactivității lor multiple, combinațiile diazoice au o mare importanță pentru chimia aromatică.

Diversele forme ale diazo-derivaților. 1. *Sărurile de diazoniu* sunt sărurile unor baze tari, comparabile cu sărurile cuaternare de amoniu (de aici terminația *oniu*) (W. Blomstrand, 1869):



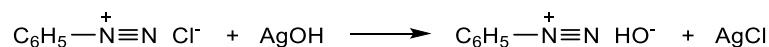
Formulele mai vechi, cu ambii atomi de azot trivalenți, de felul $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$, nu redau caracterul de sare al acestor compuși.

Sărurile de diazoniu formează săruri duble cu anioni complecși, insolubile sau greu solubile, de ex.:



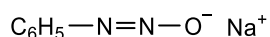
Tetracloro-zincații se formează prin adaos de clorură de zinc într-o soluție de sare de diazoniu și, fiind relativ stabili, sunt mult utilizați în tehnica vopsitoriei textile.

2. *Compușii formați prin acțiunea bazelor.* Baza liberă de diazoniu, *hidroxidul de diazoniu*, nu se poate obține în stare pură; ea se formează însă în soluție apoasă diluată, la tratarea clorurii de diazoniu cu oxid umed de argint:



Prin măsurarea conductibilității electrice a acestei soluții s-a putut stabili că hidroxidul de diazoniu este o bază tare, complet disociată în ioni (A. Hantzsch, 1912). El se descompune repede.

Prin tratarea sării de diazoniu cu un hidroxid alcalin în exces, la rece, se formează săruri de sodiu, numite *diazotați*:

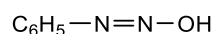


Diazotații metalelor alcaline apar în două forme izomere: cei obținuți în modul arătat se numesc *diazotați normali*. Ei formează cristale incolore, nu explodează ca sărurile de diazoniu, dar nu se pot conserva multă vreme, căci se transformă (sub influența catalitică a urmelor de CO_2) în izomerii stabili sau *izodiazotați* (Schraube și Schmidt, 1894). Aceștia se formează și din soluția

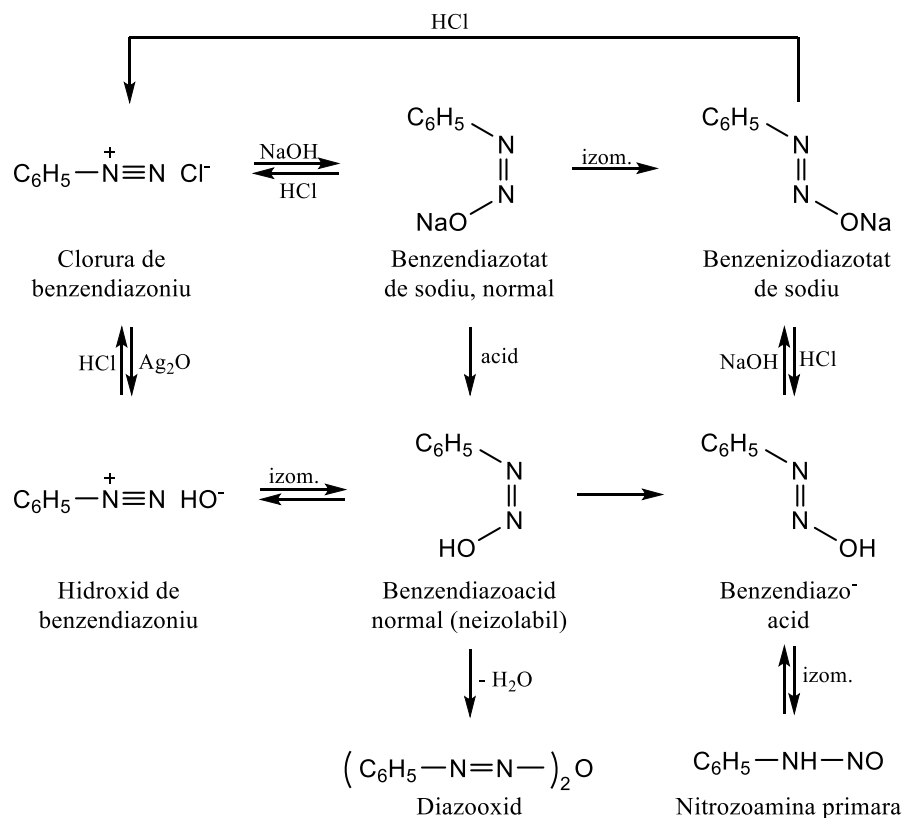
diazotaților normali (sau a sării de diazoniu), prin încălzire cu hidroxid alcalin concentrat. Izodiazotații alcalini sunt mai stabili și mai puțin reactivi decât diazotații normali.

Reacția caracteristică pentru deosebirea diazotaților normali de izodiazotați este cuplarea (v. p. 608). Numai diazotații normali dau această reacție, ei fiind în echilibru cu ionul de diazoniu, forma activă în reacția de cuplare (v. p. 609). Prin tratare cu acizi minerali, atât diazotații normali cât și izodiazotații se transformă în sarea de diazoniu inițială. În modul acesta izodiazotații sunt readuși la forma ce poate lua parte la reacția de cuplare (v. mai jos, primul rând de formule).

Diazotații sunt sărurile unor acizi slabi, numiți impropriu diazohidrați, și al căror nume corect este *diazoacizi*:



Numai diazoacidul provenit din izodiazotat poate fi obținut în stare liberă, cristalizată, prin neutralizarea soluției izodiazotatului cu un acid. Diazoacidul formei normale, preparat în același mod, se descompune imediat, chiar în soluție, dând un *diazooxid*. Relațiile dintre diversele forme ale diazoderivaților pot fi redată în schema alăturată:

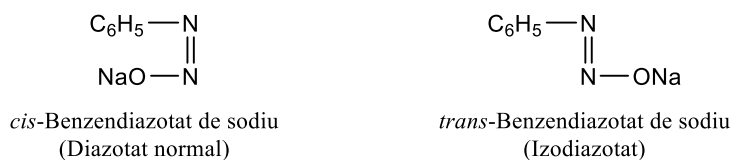


Apariția diverselor forme ale combinațiilor diazoice depinde, după cum se vede, de concentrația ionilor de hidrogen din soluție: în soluție acidă, echilibrul este favorabil formării sărurilor de diazoniu; în soluție bazică sunt stabili diazotații; în soluție neutră se formează diazoacizii sau hidroxizii de diazoniu, care însă nu sunt stabili.

După cum s-a arătat mai sus, *diazoacizii normali* nu pot fi obținuți ca substanță. În unele cazuri, de ex. la *p*-clor-derivat, se obțin, prin acidularea soluției diazotatului normal cu acid acetic, *diazooxizi* (diazoanhidride), care provin fără îndoială din două molecule de diazoacid normal, prin eliminare de apă, așa că li se atribuie formule ArN=N-O-N=NAr . Acești compuși se prezintă ca pulberi galbene, extrem de explozive și, din cauza aceasta, greu de analizat. Acești diazooxizi conțin însă desigur grupa diazo într-o formă mai mult sau mai puțin neschimbată, căci regenerează sarea de diazoniu cu acizii tari.

Cunoașterea *izodiazoacizilor* se sprijină pe date experimentale mai sigure. Prin adăugarea unui echivalent de acid acetic soluției reci de *p*-nitro-benzenizodiazotat de sodiu, se precipită un solid cristalin *incolor*, care explodează când este încălzit la 55°, dar se poate conserva câteva ore la temperatura camerei. Acest compus se transformă în sarea de diazoniu când se introduce HCl gazos în soluția sa în cloroform și regenerează izodiazotatul cu baze. Dacă se conservă câțva timp soluția în cloroform sau benzen, acest compus se transformă într-un *izomer galben*, care nu mai dă sarea de diazoniu la introducerea de HCl gazos și nu poate fi extras din soluție prin agitare cu alcalii (deși dă sarea de diazoniu, respectiv diazotatul, când este tratat direct cu acizi sau cu baze dizolvate în apă). Același compus galben se obține când se saturează soluția de izodiazotat cu CO₂. Cu toată nestabilitatea mare a acestor compuși, comportarea lor amintește pe a nitro-derivaților (p. 542), unde de asemenea neutralizarea sării de sodiu cu CO₂ duce la forma neutră „normală”, în timp ce neutralizarea cu acizi tari dă forma *aci*. Din cauza aceasta se poate afirma, cu un mare grad de probabilitate (după Hantzsch), că substanța incoloră este *izodiazoacidul*, iar cea galbenă este o *nitrozamină primară* (v. formulele în schema de mai sus). Spectrul de absorbție al formei galbene, mult diferit de al formei incolore, se aseamănă cu al acetatului C₆H₅N(COCH₃)NO, ceea ce întărește concluzia de mai sus. (Formula nitrozaminică pentru izodiazoacizi a fost propusă de von Pechmann, 1892.)

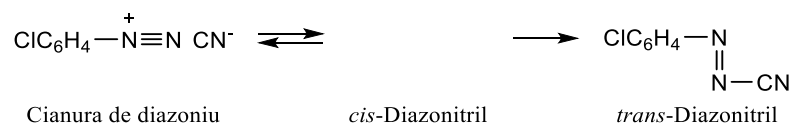
3. *Izomeria cis-trans la diazo-derivați*. După Hantzsch (1894), izomeria dintre diazotații normali și izodiazotați este de natură sterică, și anume geometrică, datorită, ca și la combinațiile corespunzătoare ale carbonului, împiedicării rotației libere în jurul legăturii N=N. Diazotații normali sunt izomeri *cis*, iar izodiazotații, izomeri *trans*. (Se mai utilizează și denumirile vechi, *sin* pentru formele *cis* și *anti*¹ pentru cele *trans*.)



Se cunosc și alți compuși, proveniți din diazo-derivați, care apar în forme izomere *cis* și *trans*. Prin tratarea, la temperatură joasă, a soluției unei sări de diazoniu, de ex. a clorurii de *p*-clorbenzendiazoniu (obținută prin diazotarea *p*-cloranilinei), cu cianură de potasiu, se formează în primul moment cianura de diazoniu, o sare adevărată, incoloră.

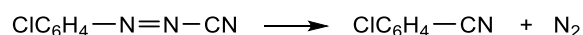
Această sare suferă, după scurtă vreme, izomerizare spontană (analoagă cu trecerea hidroxidului de diazoniu în diazoacid) și anume grupa CN se leagă covalent de unul din atomii de azot. Noua combinație nu mai este disociată. Între sarea veritabilă și acest *diazonitril* se stabilește un echilibru care, în unele cazuri, poate fi bine observat: în soluție apoasă diluată, echilibrul este deplasat spre sarea disociată (care conduce curentul electric); în soluție alcoolică și în alți dizolvanți predomină diazonitrilul neionizat:

¹ v. nota de la p. 226.



Diazonitrilul cu p.t. 28°, format prin izomerizarea cianurii de diazoniu, nu este stabil; el trece spontan într-o formă izomeră stabilă (cu p.t. 160°). Compusului labil i se atribuie forma *cis*, iar celui stabil forma *trans*.

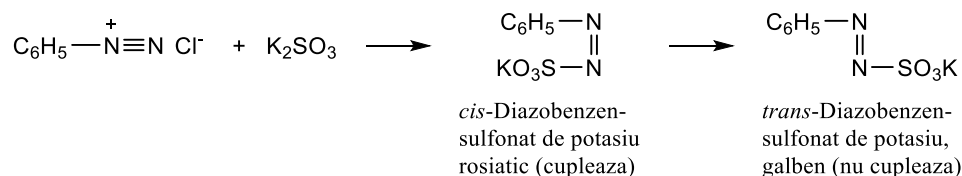
Cei doi izomeri se deosebesc și prin reacțiile lor chimice. Forma *cis* cuplează cu fenolii, întocmai ca *cis*-diazotații. Tratată cu praf de cupru degajă azot și dă un nitril:



Forma *trans* nu reacționează în acest mod. În schimb poate fi transformată, prin hidroliză, în acidul corespunzător, $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{COOH}$.

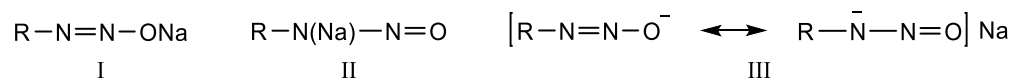
trans-Diazonitrilul se transformă în *cis*-diazonitril, sub influența luminii, care furnizează energia necesară acestei izomerizări. Fenomenul poate fi observat astfel: soluția *trans*-diazonitrilului nu reacționează cu azotatul de argint; după expunere la lumină însă, această soluție depune cu azotatul de argint, cianura de argint, căci *cis*-diazonitrilul format este în echilibru cu cianura de diazoniu (după cum s-a formulat mai sus), iar aceasta ionizează formând ionul cian. Izomerizarea fotochimică a formei stabile în forma nestabilă este caracteristică și pentru alți izomeri geometrici (v. p. 584).

Un alt caz de izomerie se observă la *acizii diazosulfonici*, care se obțin, sub formă de săruri de potasiu, prin acțiunea sulfitului de potasiu asupra unei sări de diazoniu (v. p. 588):



Cercetarea spectrelor de absorbție ale diazosulfonaților a dovedit, la fel ca la diazonitrili, că prin expunerea formei stabile la lumina ultravioletă ea se transformă în forma labilă (descompunându-se în parte ireversibil). În general, prin aplicarea metodelor fizice moderne (refractometrie, momente electrice, spectre în infraroșu) s-a ajuns la concluzii sprijinind categoric teoria că izomeria diazo-derivaților este o izomerie sterică *cis-trans* (Le Fèvre, 1947).

Problema dacă izomeria diazo-derivaților este de natură sterică sau structurală a provocat lungi discuții și cercetări. Pe vremea când nu se făcea o distincție între electrovalență și covalență, s-a propus pentru diazotații normali formula I și pentru izodiazotați formula II (E. Bamberger, 1894–1910).



Aceste două formule nu reprezintă de fapt două substanțe diferite, ci una și aceeași, anume o sare cu anion conjugat III.

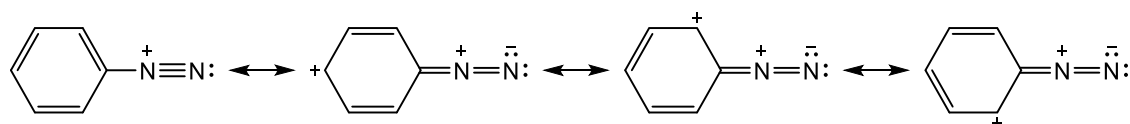
Prin metilarea benzenizodiazotatului de sodiu, cu iodură de metil, se obține *nitrozometilanilina*, $C_6H_5N(NO)CH_3$. Acest fapt confirmă aparent teoria de mai sus. S-a constatat mai târziu că același compus se obține, pe aceeași cale, și din diazotatul normal (deși cu randament mai mic), în timp ce metilarea izodiazotatului de argint duce la un *diazoeter*, $C_6H_5N=N-OCH_3$, nestabil, exploziv, cuplând cu fenolii. În realitate, reacțiile de substituție ale ionilor mezomeri nu pot servi la stabilirea structurii substanțelor tautomere din care provin, fiindcă acești ioni pot reacționa în două poziții diferite (v. vol. II, „Tautomeria”).

După o altă teorie (A. Angeli, 1917), diazotatul normal ar avea structura $R-N(O)=NNa$, iar izodiazotatul $R-N=N-ONa$. Nici această concepție nu s-a putut susține, căci ambii diazotați dau, prin oxidare cu apă oxigenată sau fericianură, *aryl-nitramine*, $R-NHNO_2$, ceea ce dovedește că, în ambii diazotați, oxigenul este legat de azotul marginal.

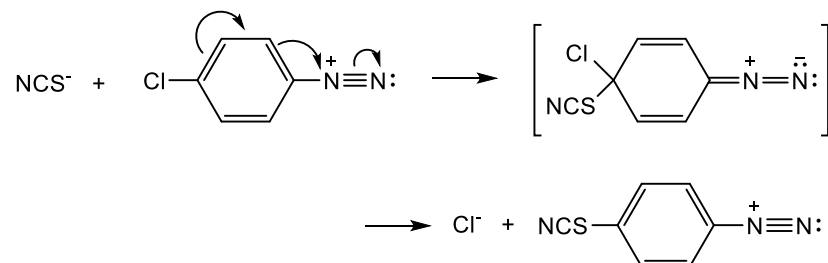
În cursul acestor cercetări s-au utilizat, pentru prima oară pe scară mai mare, metode fizice pentru elucidarea unei structuri chimice (mai ales de către Hantzsch).

4. *Reactivitate și structură. a.* Diazo-derivații aromatici sunt combinații relativ nestabile. Cei doi atomi de azot se desprind ușor sub formă de molecule N_2 , parțial preformate în ionul de diazoniu, $[Ar-N=N:]^+$; restul aromatic este părăsit sub formă de cation (sau de radical liber). Un mare număr de reacții ale diazo-derivaților comportă, în prima etapă, o asemenea descompunere ireversibilă, după cum se va arăta mai departe.

Totuși cationul sărurilor de diazoniu aromatice, de ex. $[C_6H_5-N=N]^+$, este incomparabil mai stabil decât cationul similar alifatic, $[CH_3-N=N]^+$, a cărui existență trecătoare este numai bănuită din anumite reacții ale sale (v. p. 614). Stabilitatea relativ mare a cationului diazo-derivaților aromatici este datorită conjugării grupei diazo cu electronii π ai nucleului aromatic (fiind deficientă în electroni, grupa diazo deplasează spre ea electroni π din nucleu):



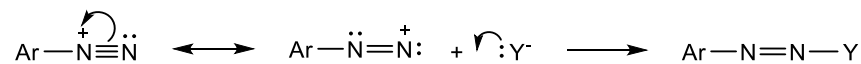
b. Conjugarea de acest tip se manifestă prin ușurința cu care grupe ca halogenii și NO_2 , din pozițiile *orto* și *para* ale nucleului aromatic, sunt deslocuite de reactanți nucleofili din soluție. (Aductul în paranteze este intermediarul admis de teorie în substituția aromatică nucleofilă):



O deslocuire similară a fost observată la diazotarea 2,4-dinitroanilinei: una din grupele nitro este înlocuită cu OH, sub acțiunea apei, regăsindu-se în soluție ca ion NO_2^- .

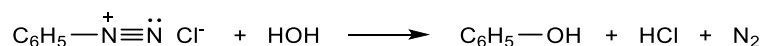
Grupele N_2^+ activează nucleul aromatic față de atacul prin reactanți nucleofili mai puternici chiar decât grupele NO_2 și NR_3^+ , cunoscute pentru acest efect (efect - *E*, respectiv - *I*; v. vol. II).

c. Pe de altă parte, deficitul în electroni al grupei diazo conferă acestei grupe caracter electrofil, făcând-o aptă să formeze legături covalente între atomul de azot marginal și reactanți nucleofili $:Y^-$, cum sunt ionii HO^- (p. 595), CN^- (p. 439), SO_3^{2-} (p. 588 și 598), grupa NH_2 și nucleul aromatic (reacții în care se conservă grupa $N=N$; v. p. 447):



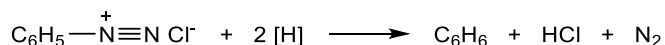
Reacțiile diazo-derivaților. Înlocuirea grupei diazo. Reacțiile diazo-derivaților se împart în două categorii: unele în care se elimină azotul, sub forma unei molecule de azot, și se înlocuiește cu o nouă grupă, altele în care catena de azot se păstrează. Principalele reacții din prima categorie sunt:

1. *Înlocuirea grupei diazo cu hidroxil.* După cum s-a spus mai sus, diazotarea aminelor primare, prin care se obțin soluțiile sărurilor de diazoniu, se face la rece. Dacă se încălzesc aceste soluții, la $50-80^\circ$ sau la fierbere, se degajă intens azot și se obțin fenoli:

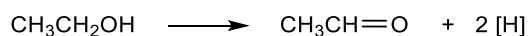


Reacția aceasta este una dintre metodele principale pentru prepararea fenolilor și are aplicații întinse.

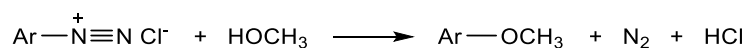
2. *Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen.* Prin tratarea soluțiilor sărurilor de diazoniu cu anumiți agenți reducători, grupa diazo se înlocuiește cu hidrogen:



Reacția aceasta se efectuează de obicei diazotând amina în soluție alcoolică și apoi încălzind. Hidrogenul este cedat de alcool, care trece în aldehydă:



Paralel cu înlocuirea grupei diazo cu hidrogen se produce adesea o reacție secundară, ducând la eteri ai fenolilor:

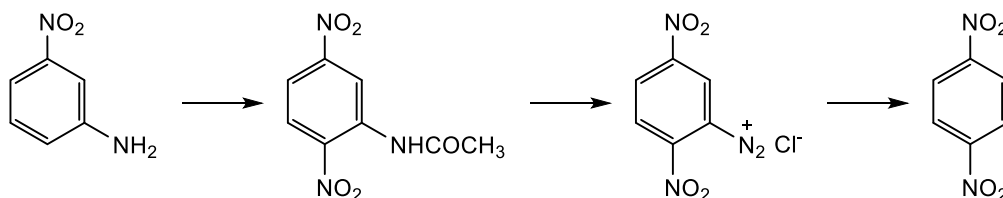


Proporția în care are loc această reacție secundară depinde de substituenții din molecula sării de diazoniu (grupa NO_2 și halogenii ajută reducerea, grupa CH_3 dimpotrivă favorizează formarea eterilor). Aciditatea soluției influențează de asemenea mersul reacției. Astfel, clorura de benzendiazoniou reacționează cu metanolul, în soluție acidă, dând anisol (90-95%); în prezență de acetat de sodiu și în absența aerului, produsul principal este benzenul (85-90%) (D. F. DeTar, 1955).

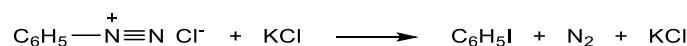
Rezultate mai bune decât alcoolii, în reacția de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen, dau: acidul hipofosforos și eteri ciclici ca dioxanul și tetrahidrofuranul (v. p. 514).

Reacția de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen este utilizată pentru obținerea unor compuși

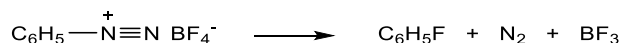
greu accesibili sau inaccesibili pe altă cale. Așa de ex., cea mai simplă metodă pentru a obține 1,3,5-tribrombenzenul pornește de la 2,4,6-tribromanilină, care se diazotează și apoi se reduce. Pentru a obține *p*-dinitrobenzenul, se pornește de la *m*-nitroanilină, care întâi se acetilează pentru a proteja grupa amino, apoi se nitrează; după îndepărtarea grupei acetyl prin hidroliză, se diazotează în soluție alcoolică:



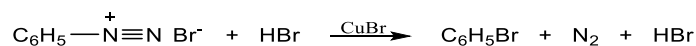
3. *Înlocuirea grupei diazo cu halogen.* Dacă se tratează soluția acidă obișnuită a unei sări de diazoniu, la rece, cu iodură de potasiu și apoi se încălzește, se obține iodbenzen cu randament bun:



Prin tratarea unei soluții de sare de diazoniu cu o soluție conținând acid fluoroboric ($\text{H}[\text{BF}_4]$; se lucrează cu o soluție de acid boric în acid fluorhidric de 40%) se precipită fluoroboratul de diazoniu greu solubil și relativ stabil. Prin încălzirea acestuia se obține fluorbenzen cu randament mijlociu (65%) (Schiemann, 1927):



Reacția nu dă, în această formă, rezultate bune când este aplicată la prepararea compușilor clorurați și bromurați aromatici. Aceștia se obțin însă, cu randamente mari, dizolvând clorură sau bromură cuproasă, în acidul clorhidric, respectiv bromhidric, cu care se face descompunerea sării de diazoniu (reacția lui T, Sandmeyer, 1884):



Pulberea de cupru (așa-numitul „bronz de cupru” sau „cupru natural C”) acționează la fel. Efectul catalitic al cuprului se întâlnește și în alte reacții de substituție ale nucleului aromatic (p. 344).

4. *Înlocuirea grupei diazo cu cian.* Reacția lui Sandmeyer se aplică și la sarea cuproasă a acidului cianhidric. Din clorură de diazobenzen și cianură cuproasă se obține nitrilul acidului benzoic, *benzonitrilul*:

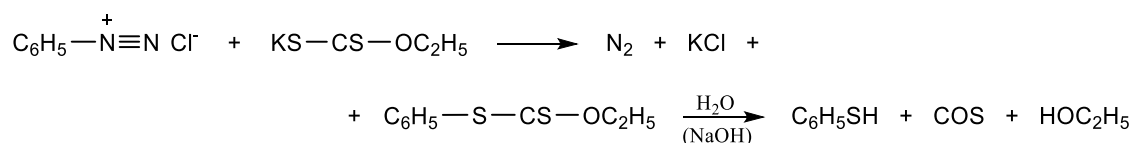


Reacția are o importanță preparativă deosebită, fiindcă prin ea se creează o legătură nouă C—C. Nitrilii pot fi transformați prin saponificare în acizi. Nitrilii aromatici nu se pot obține, ca

nitrilii alifatici, din compuși halogenați și cianură de potasiu, deoarece atomul de halogen, legat de nucleul aromatic, nu este destul de reactiv (v. p. 427). Metoda de față are în seria aromatică aceeași valoare preparativă ca reacția compușilor halogenați cu cianurile alcaline, în seria alifatică.

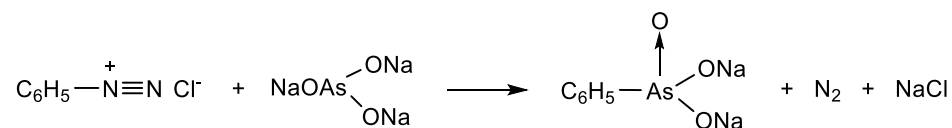
5. *Înlocuirea grupei diazo cu grupe conținând sulf, azot și arsen.* Analog reacțiilor descrise mai sus, se poate înlocui grupa diazo cu diferite alte grupe de atomi. Unele dintre aceste reacții au importanță preparativă.

a. *Tiofenoli*, ArSH, se obțin prin tratarea sărurilor de diazoniu cu hidrosulfură de potasiu (KSH) sau, mai bine, cu xantogenat de potasiu (v. p. 857). Esterul xantogenic astfel obținut trece prin hidroliză alcalină în tiofenol:



b. *Azide aromatice*, ArN₃, se obțin prin tratarea sărurilor de diazoniu cu azidă de sodiu (fără catalizator; v. p. 618). *Nitro-derivați* aromatici, ArNO₂, se formează în reacția sărurilor de diazoniu cu ioni de nitrit, NO₂⁻ (în prezența oxidului cupros). Reacția aceasta servește de ex. pentru a prepara (din β-naftilamină) β-nitronaftalina, care nu se formează la nitrarea directă a naftalinei (p. 536).

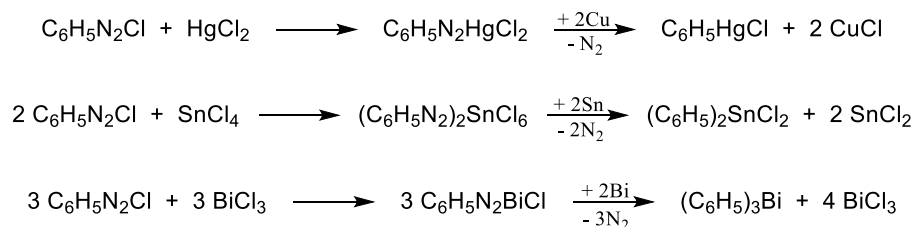
c. *Acizi aril-arsonici*. Prin tratarea sărurilor de diazoniu, în soluție diluată, cu arsenit de sodiu, în prezența unei cantități catalitice de sulfat de cupru, se introduce restul de acid arsenios la nucleul aromatic (H. Bart, 1922):



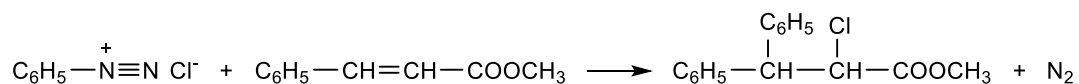
Din sarea de sodiu astfel obținută se precipită, la acidulare, *acidul fenilarsonic*, C₆H₅AsO(OH)₂, cristalizat.

Printr-o metodă similară se obțin compuși ai fosforului.

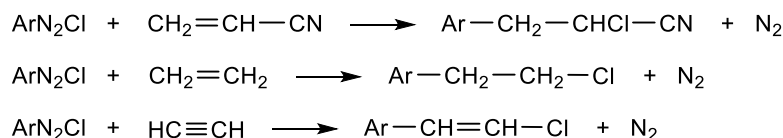
6. *Înlocuirea grupei diazo cu metale.* Clorura de benzendiazoniou formează complecși cu clorurile metalelor grele, ca Hg, Sn, Pb, Sb și Bi. Aceștia sunt reduși de metale fin divizate, eliminând azot și dând compuși organo-metalici (A. N. Nesmeianov, 1929):



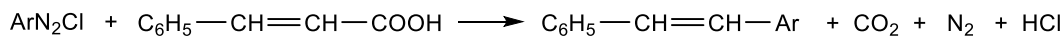
7. *Înlocuirea grupei diazo cu carbon.* a. Clorura de benzendiazoniou se adăunează la duble legături activate prin grupe carboxil sau nitril vecine (Meerwein, 1939):



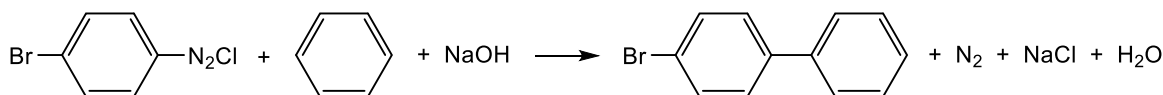
S-a găsit mai târziu că se pot adăuna, în mod similar, grupe aril la acrilonitril (Koelsch, 1943) și chiar la etenă și acetilenă. Reacția se efectuează, de obicei, în acetonă și decurge cu randamente mari (Bergmann, 1941):



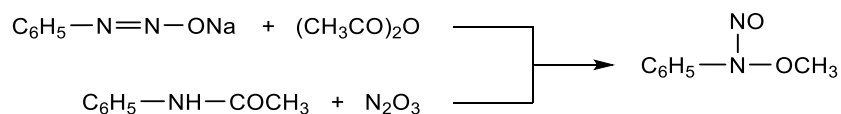
Cu acid cinamic se elimină și bioxid de carbon și se obțin stilbeni:



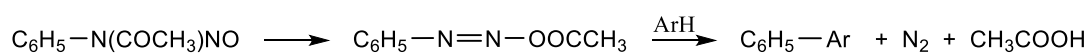
b. Arilarea nucleului aromatic. Prin alcalinizarea unei soluții de sare de diazoniu amestecată intim cu o hidrocarbură lichidă se obțin derivați ai bifenilului (Gomberg și Bachmann, 1924):



Din cauza neomogenității mediului de reacție, randamentele acestei reacții sunt mici. Rezultate mai bune se obțin cu diazo derivați neionici, solubili în compuși aromatici, cum este *nitrozoacetanilida*. Acest compus se formează la acetilarea benzendiazotatului de sodiu cu anhidridă acetică, dar se obține mai ușor introducând trioxid de azot într-o soluție de acetanilidă în acid acetic:

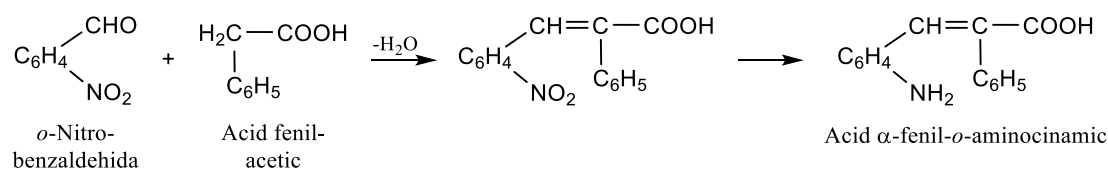


Nitrozoacetanilida (cristale galbene, relativ stabile la rece, cu p. t. cca. 50°) arilează la slabă încălzire compușii aromatici lichizi, după ce în prealabil se izomerizează într-un acetat de diazobenzen (E. Bamberger, 1896; D. H. Hey, 1934):

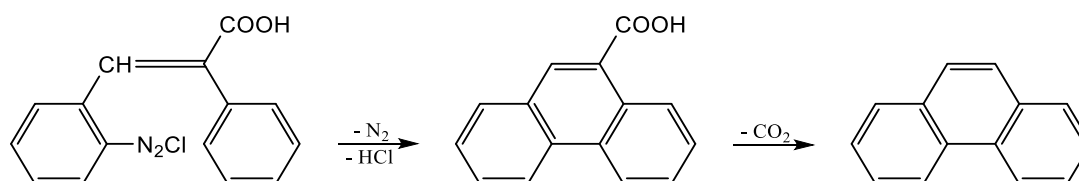


c. Sinteza fenantrenului (Pschorr, 1896). Se pornește de la acidul α -fenil-*o*-aminocinamic, obținut prin condensarea *o*-nitrobenzalhidei cu acid fenilacetic (reacție Perkin, v. p. 685) și

reducerea produsului acestei reacții:

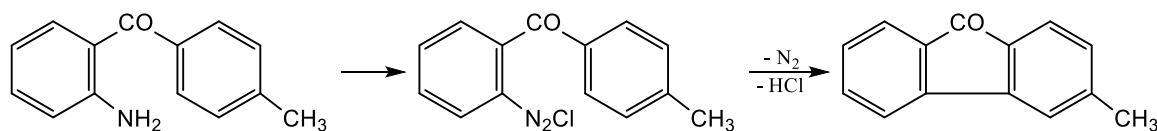


Amino-acidul astfel obținut are configurația *cis*. Prin diazotare și descompunerea compusului diazoic cu pulbere de cupru se obține *acidul 9-fenantren-carboxilic*; acesta trece prin decarboxilare în fenantren:

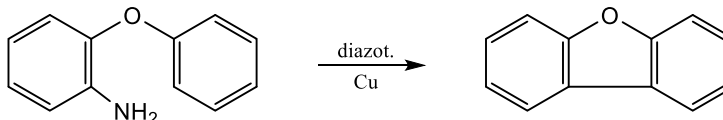


Reacția poate servi și pentru sinteza unor derivați ai fenantrenului. Se introduc în acest caz, în prealabil, substituenți potriviți în molecula *o*-nitrobenzalhidei sau a acidului fenilacetic. Pornind de la *cis*-2-aminostilben se obține, în mod similar, fenantren. *trans*-2-Aminostilbenul, diazotat și descompus cu pulbere de cupru, dă numai *trans*-2-hidroxistilben.

d. Sinteze de derivați ai fluorenului și dibenzofuranului. Printr-un procedeu analog sintezei Pschorr a fenantrenului, se obțin derivați ai fluorenului, respectiv ai dibenzofuranului, pornindu-se de la derivați ai difenilmetanului, respectiv ai difeniloxidului, cu o grupă NH₂ în poziția *orto*. Ca exemplu menționăm o sinteză a 3-metilfluorenului (Ullmann, 1898):

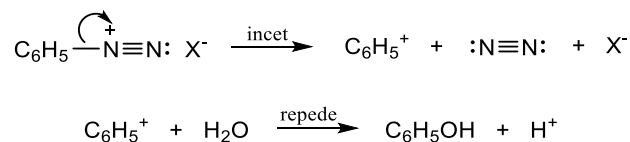


și alta a dibenzofuranului:



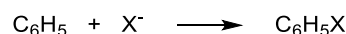
Mecanismele reacțiilor de înlocuire a grupei diazo aromatice. În reacțiile de înlocuire a grupei diazo, diazo-derivații aromatici se descompun atât heterolitic cât și homolitic. Mecanismul este determinat, în primul rând, de natura dizolvanțului și, într-o mai mică măsură, de substituenții din nucleul aromatic. În dizolvanți cu putere mare de ionizare (în special apa) și în soluții acide este preferat mecanismul heterolitic; în dizolvanți nepolari (acetona, benzen) și în soluții bazice (în care se formează compuși neionici ca ArN=NOH) intervine mecanismul homolitic. Joacă de asemenea un rol însemnat (nu întotdeauna bine înțeles) formarea de complecși intermediari și unii catalizatori.

1. *Mecanismul heterolitic. a.* În soluție apoasă diluată, acidă, ionul de diazoniu se descompune termic, eliminând o moleculă de azot și dând naștere unui cation aril:



Cinetica reacției este de ordinul I. Viteza de reacție nu variază cu natura și concentrația anionului X^- . Viteza de formare a fenolului este aproape aceeași în H_2O și în D_2O . Toate acestea dovedesc că etapa lentă, determinantă de viteză, a reacției, este formarea cationului aril, prin ruperea unei covalențe, întocmai ca în substituțiile nucleofile unimoleculare la compuși saturați (mecanismul SN_1) (E. A. Moelwyn-Hughes; W. A. Waters; M. L. Crossley; 1940–42).

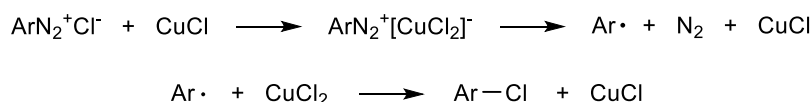
b. Înlocuirea necatalizată a grupei diazo cu clor, brom sau azidă decurge fără îndoială după același mecanism ionic ca hidroliza, dar ionii de clor, respectiv brom (X^-) fiind prezenți în concentrație mai mare (se lucrează în soluții concentrate de HCl sau HBr), pot concura și ei pentru cationul organic:



Alături de această reacție are însă întotdeauna loc și reacția cationului cu apa, ducând la fenol. Din cauza acestora randamentele în halogeno-benzeni sunt mici, după cum s-a mai spus.

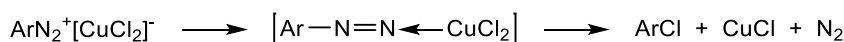
Reacția de înlocuire a grupei diazo cu iod decurge diferit, căci se formează un compus $\text{ArN}_2^+\text{I}_3^-$ care, fiind greu solubil, se precipită din soluțiile reci și apoi se descompune termic (în $\text{ArI} + \text{I}_2 + \text{N}_2$). Ionul de triiodură ($\text{I}^- + \text{I}_2$) ia naștere prin oxidarea ionului de iodură cu urme de acid azotos rămase de la diazotare. Dacă acestea sunt îndepărtate prin adăugare de uree, reacția ionului de diazoniu cu ionul de iod devine lentă, comparabilă cu reacțiile necatalizate ale ionilor de clor sau brom (Carey și Millar, 1959). Compusul $\text{ArN}_2^+\text{I}_3^-$ este de fapt o pereche de ioni, la a cărei descompunere termică (colaps) reacția cationului cu un anion vecin (revenire internă; v. p. 136) este mai probabilă decât reacția sa cu o moleculă de dizolvant. Din aceeași motiv se obțin cu randamente bune compuși fluorurați la descompunerea fluoroborazilor $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ solizi.

2. Înlocuirea catalizată a grupei diazo. Rolul halogenurilor cuproase în reacția Sandmeyer nu este încă bine lămurit. După una din ipotezele propuse, reacția ar avea un mecanism radicalic (W. A. Waters, 1942). Ionul complex de Cu(I) rezultat din clorura de diazoniu și clorura cuproasă cedează un electron ionului de diazoniu, care trece într-un radical liber aril. Acesta extrage un atom de clor din clorura cuprică, regenerând clorura cuproasă:



Unele observații, de ex. inițierea polimerizării acilonitrilului și clorurarea acetonei (v. mai departe) de către clorura de benzendiazoniu, în condițiile reacției Sandmeyer, indică prezența radicalilor liberi și sprijină deci acest mecanism.

O altă ipoteză admite formarea unui complex cu atom central de Cu(I) . La descompunerea acestuia ar avea loc combinarea internă a arilului cu clorul (Cowdrey și Davies; Pfeil; 1949):



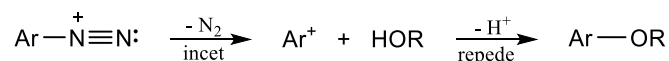
În acest complex cuprul este probabil donorul de electroni, așa cum arată formula de mai sus (Zollinger, 1961).

Acest mecanism explică mai bine cinetica reacției și apariția anumitor produși secundari. De asemenea explică acțiunea catalitică specifică a cuprului monovalent. (Reacția este catalizată și de CuCl_2 , CoCl_2 și FeCl_3 , însă viteza este mult mai mică). Deși nu au putut fi izolați complecși ai cuprului monovalent (în timp ce sărurile de diazoniu formează complecși stabili cu alte halogenuri metalice), este probabil că cele două mecanisme nu sunt principial deosebite (nestabilitatea complexului de Cu(I) fiind tocmai o condiție a catalizei). Este, pe de altă parte, posibil ca acest complex să se descompună parțial și cu formare de radicali liberi $\text{Ar}\cdot$.

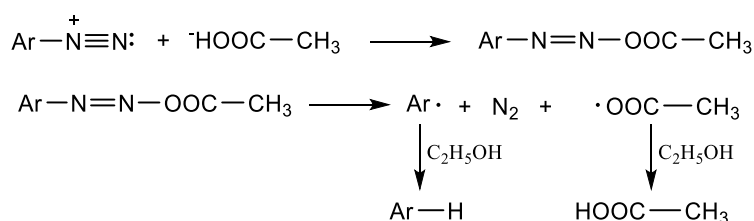
Nu se știe nimic precis despre mecanismul catalizei prin cupru metalic. Reacția se petrece probabil pe suprafața

metalului. Cuprul este un catalizator eficace și în alte reacții în care apar ca intermediari radicali liberi (p. 249) sau carbene (p. 344). Nu este exclus să se formeze un compus superficial printr-o covalență între cupru și radical. În acest sens pledează existența unor complecși $\text{ArCu}(\text{piridină})_4$, obținuți din pulbere de cupru și fluoroborati de diazoniu, la 80° (Whaley și Starkey, 1943).

3. *Înlocuirea grupei diazo cu hidrogen.* Fără îndoială că formarea de eteri aromatici, din săruri de diazoniu și alcooli în soluție acidă, este o reacție cu mecanism heterolitic, analogă reacției cu apa:

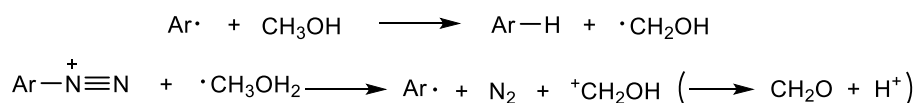


Reacția în soluție tamponată cu acetat are însă, cu mare probabilitate, mecanism radicalic. Ionul de acetat, mai nucleofil decât ionul de clor, formează cu ionul de diazoniu un acetat neionizat, care se descompune termic în radicali liberi:



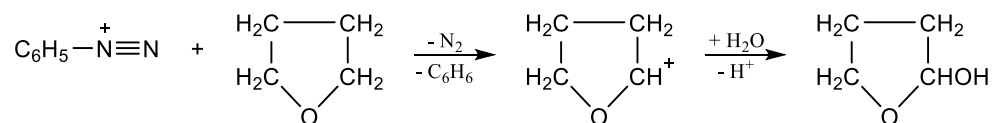
Prin folosire de alcooli marcați în poziția α cu tritium (L. Melander, 1952) sau cu deuteriu (G. P. Miklukhin, 1953) s-a dovedit că atomul de hidrogen transferat de la alcool la diazoderivat este cel legat de carbon, nu cel legat de oxigen.

Reacția decurge deci (în absența aerului) astfel:

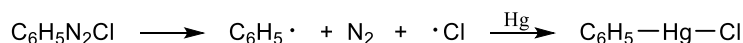


În prezența aerului, reacția ia un curs diferit și complicat. Se formează 25–70% rășini neidentificate, alături de benzen, anisol, bifenil și azobenzen.

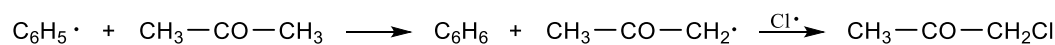
Eterii (în special cei miscibili cu apa, cum sunt dioxanul și tetrahidrofuranul) reduc diazoderivații neașteptat de ușor. Eterii se transformă în hidroxi-derivați izolabili; se admite că mecanismul este ionic (H. Meerwein, 1958):



4. *Înlocuirea homolitică a grupei diazo aromatice.* a. Prin descompunerea clorurii de benzendiazoniu, suspendată în acetonă, în prezență de metale (Hg, Sn, Sb, As, Te și altele) se obțin compuși organo-metalici. Reacțiile acestea amintesc de metoda oglinzilor pentru decelarea radicalilor liberi gazoși (p. 373) și dovedesc apariția radicalilor liberi fenil în soluție (Waters, 1937):

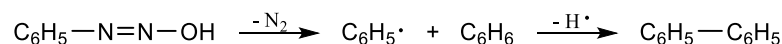


Simultan are loc și o reacție între radicalul fenil și acetona:

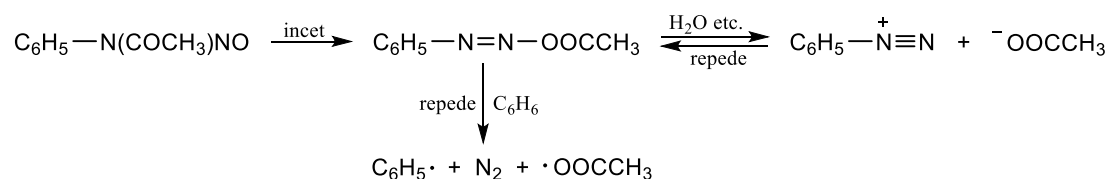


b. Reacțiile de arilare ale nucleului aromatic descrise mai sus decurg, de asemenea, prin radicali aril. În reacția Gomberg-Bachmann, diazoacidul se dizolvă în hidrocarbura aromatică și apoi se descompune dând un radical liber

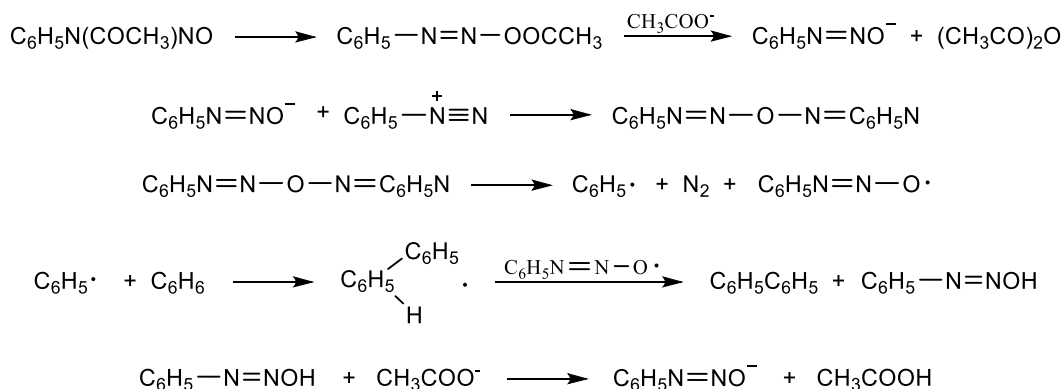
fenil:



Deosebit de amănunțit a fost cercetată arilarea nucleului aromatic cu nitrozoacetanilidă. Viteza de reacție este independentă de natura dizolvantului, iar cinetica reacției este de ordinul I. De aici rezultă că etapa lentă, determinantă de viteză, este o izomerizare, ducând la acetatul de diazobenzen neionizat; acesta reacționează mai departe repede. În dizolvanți polari, diazoacetatul ionizează, dând un ion de diazoniu (viteza de formare a acestuia se măsoară prin cuplare cu β -naftol). În dizolvanți nepolari (hidrocarburi aromatice) acetatul de diazobenzen se descompune în radicali liberi (viteza de reacție se măsoară prin volumul azotului degajat și este egală cu viteza de formare a colorantului la cuplare cu β -naftol) (R. Huisgen, 1949):



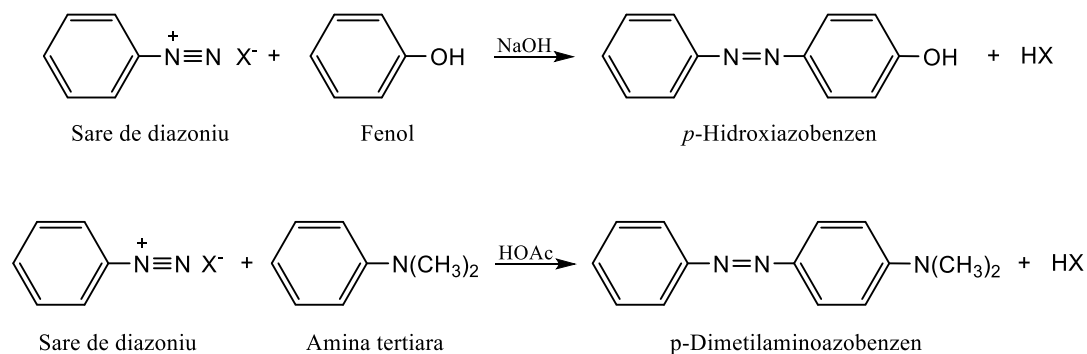
Apariția de radicali liberi, într-o soluție de nitrozoacetanilidă în dizolvanți nepolari, a fost dovedită prin inițierea polimerizării acetatului de vinii cu o asemenea soluție. Radicalul fenil, care servește ca promotor, se încorporează în polimer. S-a observat pe bună dreptate că radicalul $\text{CH}_3\text{COO}\cdot$ ar trebui să se descompună în $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot$. Formarea de CO_2 nu a fost observată însă. Pe de altă parte, s-a dovedit că și în dizolvanți nepolari (benzen) diazoacetatul este în echilibru cu sarea de diazoniu. Mecanismul probabil este:



Descompunerea nitrozoacetanilidei este deci o reacție înlănțuită, declanșată de un atac nucleofil al ionului de acetat. Anhidrida acetică a fost decelatată analitic. O idee cu totul nouă este apariția ca intermediar a diazooxidului (C. Rüchardt și B. Freudenberg, 1964). Acesta este desigur un intermediar și în reacția de arilare Gomberg-Bachmann, precum și în reacția de înlocuire a grupei diazo cu hidrogen (v. mai sus). Despre modul cum decurge fenilarea aromatică, v. și p. 603.

Reacții ale diazo-derivaților cu conservarea grupei N=N. Câteva din reacțiile de acest tip au fost descrise înainte, de ex. combinarea cu sulfid de sodiu ducând la diazobenzensulfonați (p. 588 și 598) și oxidarea diazo-derivaților la aril-nitramine (p. 599). Cea mai importantă reacție a diazo-derivaților în care se conservă grupa N=N este „reacția de cuplare“.

Reacția de cuplare. 1. Sărurile de diazoniu reacționează instantaneu, în soluție apoasă diluată, la rece (0–5°), cu fenolii și cu aminele aromatice, dând naștere unor *azo-derivați*:

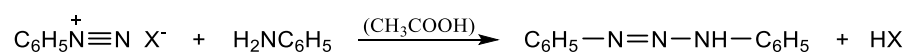


Această reacție (numită în industrie *reacția de cuplare*) este mult utilizată la fabricarea *coloranților azoici* (v. vol. II).

2. Cuplarea fenolilor are loc cel mai bine în soluție slab bazică, iar a aminelor terțiare în soluție slab acidă (acetică) sau neutră. Soluțiile sărurilor de diazoniu, așa cum se obțin prin diazotarea aminelor primare aromatice, sunt prea acide pentru a fi folosite direct. Cum soluțiile acestea nu pot fi alcalinizate (fără riscul unor transformări ce conduc, până la urmă, la *trans-diazotați*, lipsiți de capacitatea de a cupla; v. p. 596), ele se adaugă unei soluții răcite ce conține fenolul și un exces de hidroxid de sodiu, suficient pentru a realiza alcalinitatea finală necesară. La cuplarea aminelor terțiare se ajustează de asemenea aciditatea soluției, de ex. prin adaos de acetat de sodiu.

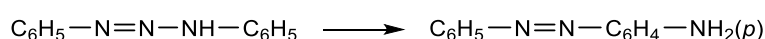
3. Fenolii și aminele terțiare cuplează practic numai în poziția *para*. Când această poziție este ocupată cu grupe COOH sau SO₃H, acestea sunt eliminate; când este ocupată cu grupe CH₃O, cuplarea are loc în *orto*. α-Naftolul reacționează în poziția 4 (*para*); β-naftolul, numai în poziția 1 (*orto*).

4. Unele amine primare și secundare reacționează cu diazo-derivații altfel decât cele terțiare, anume se condensează la azot. Printre acestea se numără și anilina, din care se obține *diazaminobenzenul*:



Substanța aceasta se prepară, de obicei, în modul următor: se diazotează anilina în mod obișnuit, însă numai cu jumătate din cantitatea necesară de nitrit de sodiu, și se adaugă acetat de sodiu până ce soluția nu mai conține acid mineral, ci numai acid acetic. Diazaminobenzenul se precipită atunci ca o substanță galbenă, cristalizată, insolubilă în apă.

Sub acțiunea acizilor tari, diazaminobenzenul suferă o transpoziție moleculară, trecând în *p*-aminoazobenzen (produsul normal de cuplare al anilinei cu clorura de diazobenzen):



Transpoziția aceasta (al cărei mecanism va fi discutat în alt loc; p. 620) nu are nici o legătură cu mecanismul reacției de cuplare (cum se credea înainte). Dacă reacția anilinei cu sarea de diazoniu se efectuează într-o soluție mai acidă decât cea acetică (anume în acid formic, în care

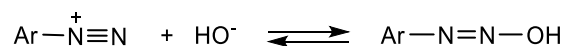
diazoaminobenzenul este disociat în anilină și sarea de diazoniu), cuplarea se produce la nucleu obținându-se *p*-aminoazobenzenul:



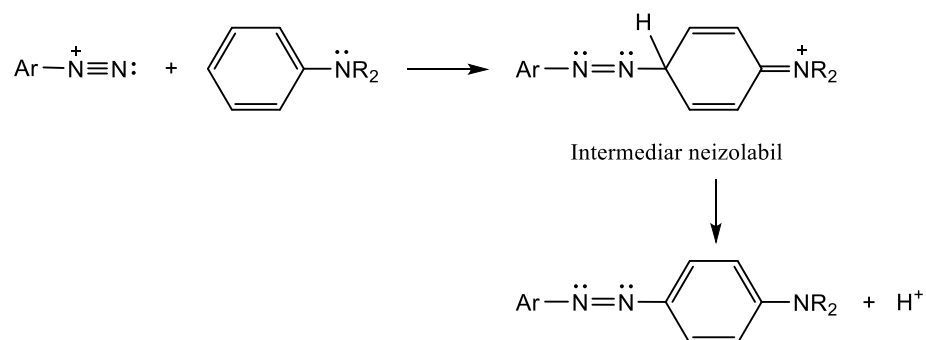
Aminele primare mai reactive decât anilina, cum sunt α -naftilamina și *m*-fenilendiamina, reacționează cu sărurile de diazoniu în soluție acetică direct la nucleu, la fel ca aminele terțiare, dând coloranți azoici normali.

Se desprinde de aici concluzia că reacția de cuplare este o substituție aromatică normală a fenolilor și aminelor aromatice, în care diazo-derivatul funcționează ca reactant electrofil.

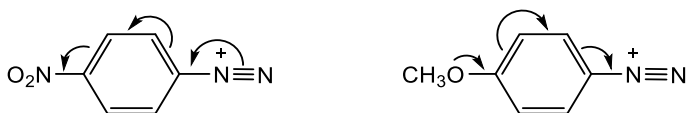
5. *Mecanismul reacției de cuplare.* Măsurători cinetice au arătat că reacția este de ordinul II, în diazo-derivat și fenol sau amină. La cuplarea fenolilor viteza de reacție crește în intervalul de pH 5–8. Cu cât crește *pH*-ul, echilibrul fenol-fenoxid, $\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^-$, se deplasează spre dreapta. Se deduce de aici că ionul de fenoxid este forma activă în care reacționează fenolul. Reactivitatea mult mai mare a ionului de fenoxid, în raport cu fenolul neionizat, este cunoscută și din alte reacții ale fenolilor (v. p. 493). La *pH* mai înalt, viteza scade însă din cauza unui nou echilibru care se stabilește între ionul de diazoniu și diazoacid, echilibru prin care masa activă a ionului de diazoniu scade:



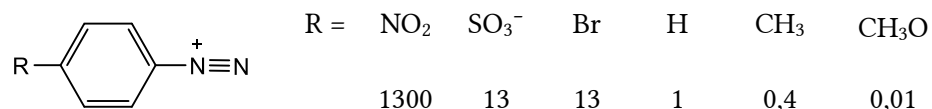
Forma activă în care reacționează diazo-derivatul este neindoielnic ionul de diazoniu. Tot acest ion reacționează și la cuplarea aminelor, care are loc în mediu acid. Măsurătorile de viteză efectuate în intervalul de *pH* 2–6 au arătat o creștere a vitezei paralel cu *pH*-ul până la o valoare ce corespunde concentrației maxime în amină liberă. Amina reacționează deci în formă de amină liberă (P. D. Bartlett; C. R. Hausser, 1941), fiindcă numai în această formă electronii neparticipanți de la azot suferă deplasări la nucleu. Reacția de cuplare a unei amine terțiare aromatice se poate formula astfel:



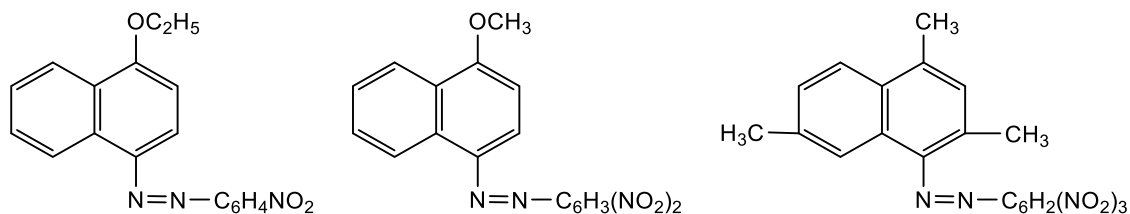
6. Ionul de diazoniu este un reactant electrofil slab. De aceea el nu reacționează decât cu compușii aromatici cei mai reactivi: ionii de fenoxid și aminele. Prin introducerea de substituenți atrăgători de electroni (efect $-E_d$) la nucleul ionului de diazoniu, caracterul electrofil al acestuia (v. p. 600) este accentuat; substituenții donori de electroni (efect $+E_d$) trebuie să aibă, conform teoriei, efectul contrar:



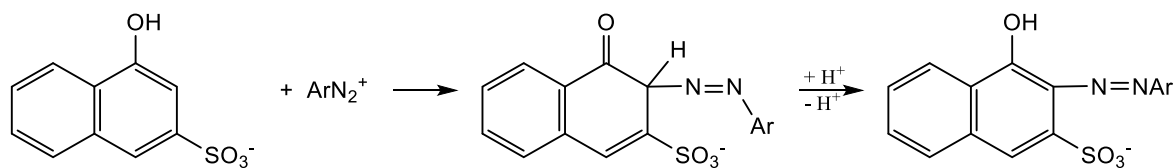
Experiența confirmă această prevedere. Numerele de sub formulele de mai jos indică viteze de reacție relative (în raport cu viteza de cuplare a ionului $[C_6H_5N=N]^+$, luată ca unitate) în reacțiile de cuplare ale următorilor diazo-derivați:



După cum se vede, grupa nitro activează mult ionul de diazoniu: o grupă nitro în poziția *para* îl face apt să cupleze chiar cu un eter fenolic reactiv, cum este eterul etilic al α -naftolului; două grupe nitro, în pozițiile 2,4, permit cuplarea cu anisolul, încă și mai puțin reactiv; trei grupe nitro (2,4,6) activează într-atât ionul de diazoniu, încât devine posibilă cuplarea cu hidrocarburi, cum sunt mesitilenul și chiar izoprenul și butadiena (toate în soluție acetică) (K. H. Meyer, 1913):



7. Intermediarul neizolabil al reacției de cuplare este de același tip ca la substituțiile aromatice electrophile mai simple (p. 336) (dar el este stabilizat prin efectul donor al substituentului din nucleu). Ca și la nitrarea și bromurarea aromatică, eliminarea protonului (cedat unei baze din soluție) decurge cu viteză mai mare decât formarea legăturii N–C, ceea ce se recunoaște prin lipsa unui efect izotopic, adică prin rămânerea constantă a vitezei de reacție la înlocuirea hidrogenului din poziția de cuplare cu deuteriu. De asemenea rămâne constantă viteza de reacție atunci când variază concentrația bazei acceptoare de protoni. Se observă însă efect izotopic și dependență de concentrația bazei, atunci când poziția de cuplare este împiedicată steric printr-o grupă vecină voluminoasă, de ex. grupa SO₃⁻ la cuplarea acidului 1-naftol-3-sulfonic:



În această reacție se observă un efect izotopic $k_H/k_D = 3,1$; viteza reacției -1 (v. p. 243) este mărită în raport cu aceea a unor molecule analoage neîmpiedicate (H. Zolinger, 1958).

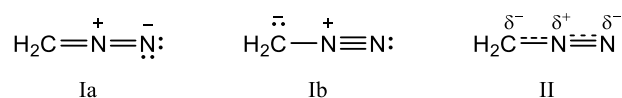
3. DIAZO-DERIVAȚI ALIFATICI

Diazo-derivații alifatici se deosebesc mult de cei aromatici, atât prin structura cât și prin proprietățile lor. La diazo-derivații alifatici nu se pot izola forme analoage sărurilor de diazoniu aromatice.

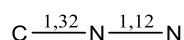
În epoca clasică au fost propuse două formule pentru *diazometan*:



Prima nu corespunde măsurătorilor fizice, care arată că molecula este liniară. Cea de-a doua nu este acceptabilă în teoria electronică (are zece electroni la azot; I. Langmuir, 1919). Nu este posibil să se scrie o formulă de structură cu toate valențele satisfăcute. Repartiția electronilor π este intermediară între structurile limită cu sarcini despărțite Ia și Ib (mezomerie sau rezonanță), ceea ce se poate reprezenta și prin formule ca II.

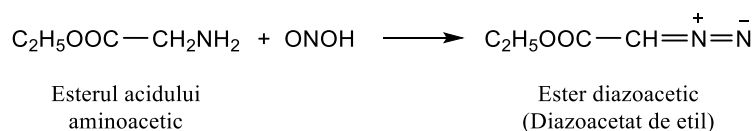


Prin metoda spectrelor de microunde, aplicată la diazometanul gazos, s-a stabilit că molecula este *liniară*, cu următoarele distanțe interatomice:

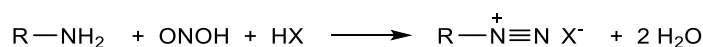


Comparând cu distanțele interatomice medii (v. tabela, p. 61), se constată că ambele distanțe din grupa diazo sunt numai puțin mai lungi decât cele calculate pentru legăturile C—N și N=N, în concordanță cu structura admisă mai sus. Momentul electric relativ mic (1,4 D) pledează în același sens.

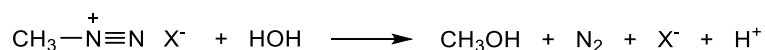
Metode de preparare. 1. Prin tratarea aminelor primare alifactice simple, de felul metilaminei, CH_3NH_2 , cu acid azotos, nu se obțin diazo-derivați, nici chiar dacă se lucrează la -80° . Aminele alifactice dintr-o singură clasă pot fi diazotate direct: cele care conțin grupa NH_2 legată de un atom de carbon purtând, în afară de un atom de hidrogen, și o grupă carboxil, COOC_2H_5 , sau o grupă carbonil, CO. Asemenea substanțe sunt *esterii α -amino-acizilor*, ROOC-CHR-NH_2 (T. Curtius, 1883):



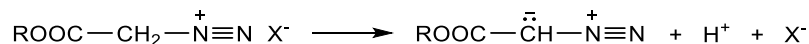
Este probabil că în orice reacție a unei amine primare cu acid azotos se formează inițial săruri de diazoniu:



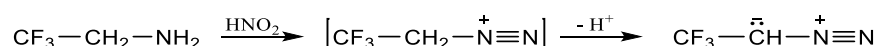
Sărurile de diazoniu provenite din aminele alifactice simple sunt extrem de nestabile și se descompun, reacționând cu dizolvantul (v. p. 563):



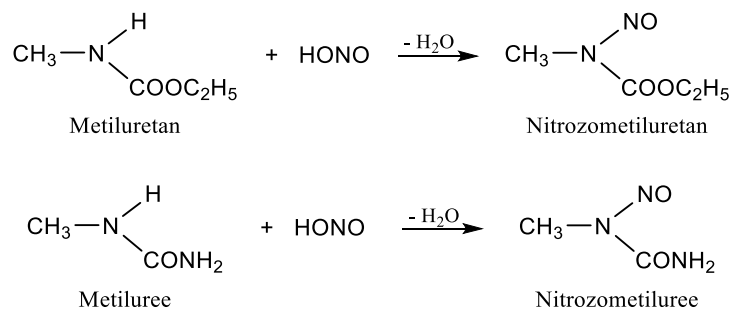
În sărurile de diazoniu provenite din esterul aminoacetic însă, grupa atrăgătoare de electroni COOR provoacă o activare a atomilor de hidrogen de la grupa CH₂ așa că unul dintre acești atomi se elimină ca proton, dând naștere diazoesterului relativ stabil:



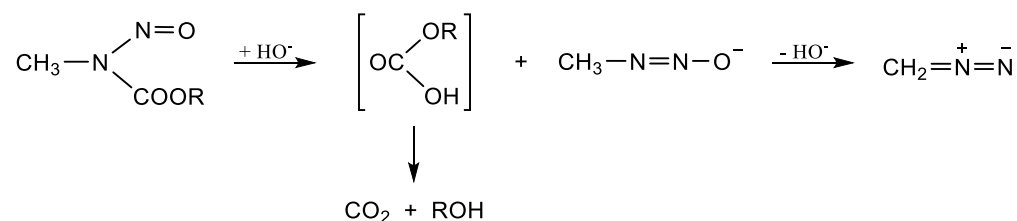
Influența stabilizatoare a grupelor atrăgătoare de electroni (efect -I) asupra ionului de diazoniu se manifestă în cazul trifluor-diazoetanului, care se obține prin diazotarea directă a trifluoetilaminei:



2. Diazo-alkanii simpli, care nu se pot obține prin diazotare directă, se prepară pornind de la N-alkil-amide, de obicei de la *alkil-uretani* (von Pechmann, 1894) sau de la *alkil-uree* (v. p. 849 și 853). Prin tratarea acestora cu acid azotos se formează nitrozo-derivați de tipul nitrozaminelor:



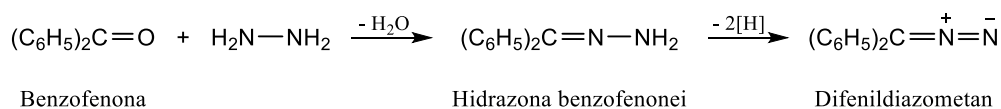
Nitrozo-alkil-uretanul sau nitrozo-alkil-ureea, tratați la rece cu hidroxid de potasiu concentrat, se transformă în diazo-alkan, în exemplul ales aici, în *diazometan* :



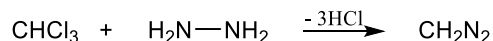
Metandiazotatul de potasiu care se formează intermediar poate fi izolat, dacă se lucrează îngrijit la rece, dar în mod obișnuit el se transformă în diazometan. Acesta se degajă ca gaz și se dizolvă în eter răcit la 0°.

3. N-Metil-*p*-toluensulfonamida dă prin nitrozare CH₃C₆H₄SO₂-N(CH₃)NO, un N-nitrozo-derivat stabil, ce poate fi conservat fără pericol de descompunere. Cu o soluție concentrată de KOH degajă CH₂N₂.

4. Diazo-derivații care conțin grupe C₆H₆ sau RCO se pot obține din hidrazonele aldehydelor sau cetonelor, prin dehidrogenare cu oxid de mercur, în soluție eterică:



5. Se formează (după Staudinger) diazometan la tratarea unui amestec de cloroform și hidrazină, cu hidroxid de potasiu concentrat:



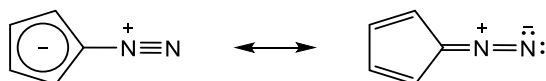
Proprietăți fizice. Moleculele diazo-derivaților alifatici sunt compuse numai din legături covalente. De aceea, aceste substanțe au puncte de fierbere joase și sunt solubile în dizolvanți organici. Toate explodează când sunt încălzite la 100–150°.

Diazometanul este un gaz (p. f. -24°) galben, foarte toxic. Soluția diazometanului în eter, galbenă și ea, este mai puțin periculoasă de mânuit decât gazul pur și servește în reacțiile descrise mai departe. Soluția se descompune încet, la 0°, în mai multe zile, degajând azot și decolorându-se. Urmele de acid accelerează descompunerea.

Fenildiazometanul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHN}_2$, este un lichid roșu, cu p. f. 81°/15 mm. *Difenildiazometanul*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$, ușor de obținut prin metoda arătată mai sus, formează cristale frumoase roșii, cu aspectul trioxidului de crom; p. t. 30°. Poate fi conservat câteva zile fără descompunere.

Esterul diazoacetic, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CHN}_2$, este un ulei mai stabil decât diazoalcanii. Poate fi distilat în vid și chiar la presiunea normală când este pur (p. f. 140°/720 mm).

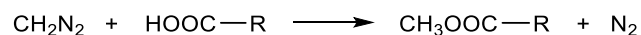
Diazociclopentadiena, de culoare roșie, datorește excepționala sa stabilitate conjugării între grupa diazo și inel, prin care este stabilizată starea aromatică a celui din urmă:



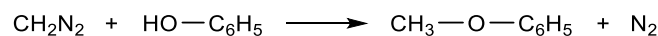
Substanța poate fi încălzită cu pulbere de cupru la 160°, fără descompunere (Doering, 1953). De asemenea poate fi nitrată, bromurată și cuplată cu săruri de diazoniu aromatice (Cram, 1963).

Proprietăți chimice. Una din structurile limită ale diazo-alcanilor posedă o pereche de electroni neparticipanți la atomul de carbon; acest atom este deci un centru bazic sau nucleofil ce reacționează cu acizii și cu alți reactanți electrofili. Cealaltă structură limită are electroni neparticipanți la atomul de azot marginal, care constituie un al doilea centru de reacție nucleofil. Reacțiile la acesta din urmă sunt însă mai puțin numeroase și importante decât reacțiile la carbon.

1. *Reacții cu acizi.* Acizii carboxilici reacționează repede și cantitativ cu diazo-alcanii, de ex. cu diazometanul în soluție eterică la rece, dând esteri:

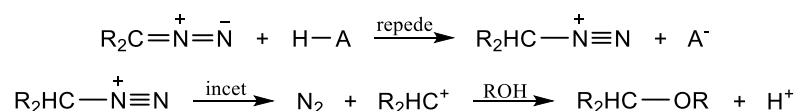


La fel (dar mai încet) reacționează diazometanul cu fenolii dând eteri:

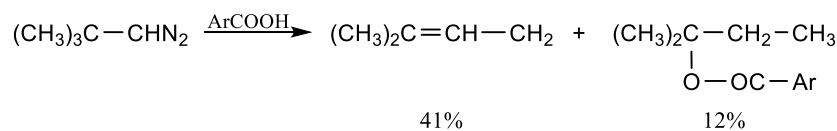


Reacția aceasta are numeroase aplicații preparative, fiind mult apreciată din cauza condițiilor blânde în care are loc. Alcoolii sunt acizi prea slabi pentru a putea fi alchilați pe această cale (dar reacția devine posibilă dacă alcoolii sunt, în prealabil, complexați cu etoxid de aluminiu). Diazometanul este utilizat pentru decelarea hidrogenului acid, de ex. în sistemele tautomere ceto-enolice și altele (v. vol. II, „Tautomeria“).

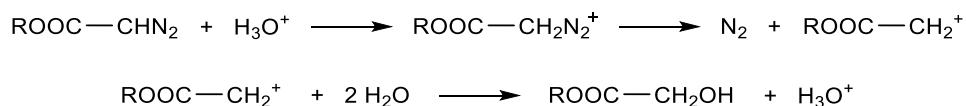
Mecanismul reacției diazo-derivaților alifatici cu acizii este fără îndoială următorul: în prima etapă a reacției se transferă un proton de la acid la diazo-derivat, care se transformă într-un *ion de diazoniu*. Acesta, fiind foarte nestabil (din cauza imposibilității unei conjugări a grupeii diazo cu restul hidrocarbonat, analogă a celeia din ionii de diazoniu aromatici), pierde foarte repede azotul trecând într-un *carbocation*. Stabilizarea acestuia din urmă are loc în modul cunoscut (p. 290), prin eliminarea unui proton sau prin reacție cu o specie nucleofilă, de ex. cu dizolvantul:



Măsurători cinetice confirmă în general acest mecanism (J. D. Roberts, 1951). În sprijinul apariției unui carbocation ca intermediar mai pledează faptul că reacțiile diazoalcanilor cu acizii sunt însoțite uneori de transpoziții Wagner-Meerwein; acestea nu pot avea însă loc decât în carbocationi (v. p. 341). Un exemplu este reacția diazo-neopentanului cu acidul 3,5-dinitrobenzoic (Curtin, 1952):

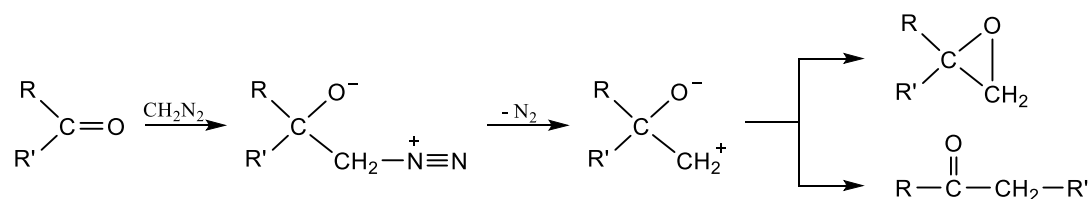


Cu acizi tari, în soluție apoasă diluată, esterul diazoacetic suferă o descompunere catalitică:

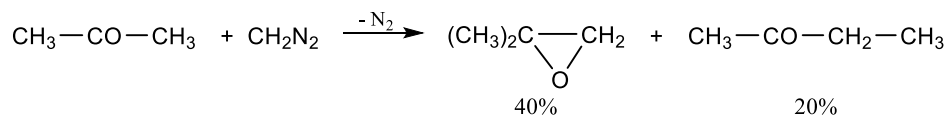
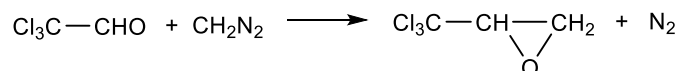
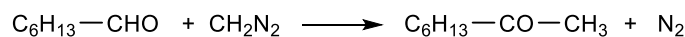


Reacția aceasta este o cataliză specifică prin ioni de hidroniu (și nu o cataliză generală prin acizi și baze; v. p. 152). Viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația ionilor de hidroniu, reacția se folosea înainte pentru determinarea concentrației acestor ioni (prin măsurarea vitezei degajării azotului) (G. Bredig, 1905).

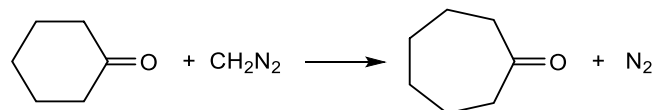
2. *Reacții cu aldehidele și cetonele.* Grupa carbonil este un reactant electofil (la atomul de carbon). Cu diazo-alcanii se formează întâi un *amfion*, care se stabilizează fie prin formarea unui epoxid, fie prin migrarea unuia din resturile R (R = un alchil, un aril sau H):



Exemple:

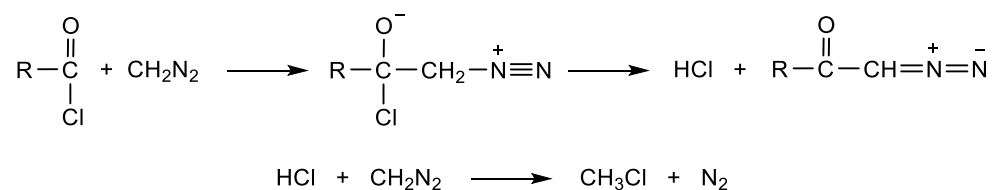


Cu cetone ciclice, diazometanul reacționează cu lărgire de ciclu. Din ciclohexanonă se obține cicloheptanonă:

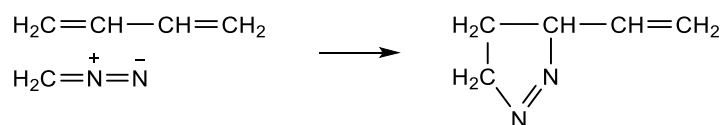


Din cicloheptanonă se formează, în mod similar, ciclooctanonă, ciclnonanonă și ciclodecanonă.

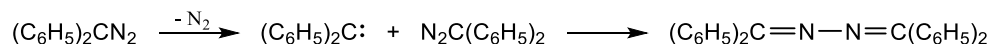
3. *Reacții cu cloruri acide.* Grupa carbonil din clorurile acide, deși mai puțin reactivă ca aceea din aldehide și cetone, adăunează totuși diazometan (și alți diazo-derivați alifatici) și dă o *diazocetonă*. Acidul clorhidric degajat în reacție consumă o a doua moleculă de diazoalcan (F. Arndt, B. Eistert, 1927):



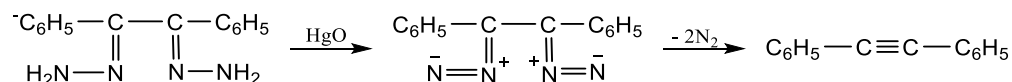
4. *Adiții la alchene și acetilene.* Alchenele simple reacționează numai cu reactanți electrofili (p. 198); dienele conjugate sunt însă sensibile și la atacul reactanților nucleofili. Astfel butadiena dă, cu diazometan, *vinilpirazolina*:



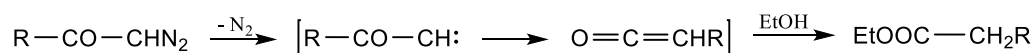
Difenildiazometanul dă la încălzire *cetazina benzofenonei*, prin reacția difenilcarbenei, formată primar, cu o moleculă de diazo-derivat:



Bis-diazo-derivații (uneori neizolabili), obținuți prin oxidarea dihidrazonelor 1,2-dicetonelor cu oxid de mercur, dau prin descompunere termică acetilene. Din dihidrazona benzilului se obține *tolan*:

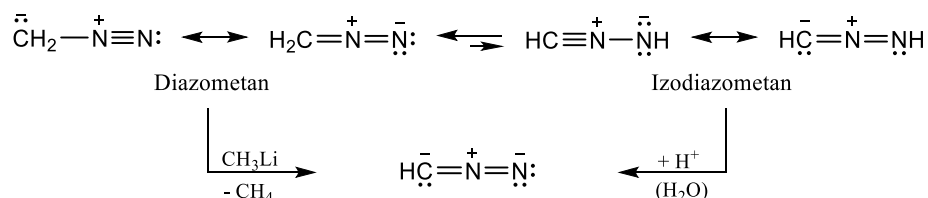


Transpoziția Wolff (1912). Diazocetonele, încălzite în soluție apoasă, alcoolică sau aminică, în prezența ionilor de argint (catalizator), dau naștere, cu randament bun, unui acid, ester sau amidă. Carbenă formată prin pierderea azotului se stabilizează prin migrarea 1,2 a unui alchil, trecând într-o cetenă. Aceasta adăunează o moleculă de apă, alcool sau amină, de ex.:



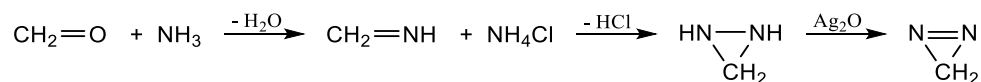
Diazocetonele se obțin, în modul arătat mai sus, din cloruri acide și diazometan. Pornindu-se deci de la un acid RCOOH și transformându-l în diazocetonă, se poate ajunge, prin transpoziție Wolff, la omologul superior RCH_2COOH .

Tautomeria diazo-alcanilor. Prin tratarea diazometanului cu metil-litiu se obține diazometan-litiu. Hidroliza acestui compus, în condiții foarte blânde, duce la un izomer al diazometanului, deosebit de acesta prin locul unul proton și poziția unei duble legături (un tautomer) (E. Muller, 1954):



Substanța este stabilă numai la temperatură foarte joasă. În contact cu KOH trece în diazometan; reacția cu apa duce la formilhidrazină, $\text{OHC}-\text{NHNH}_2$.

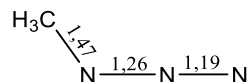
Ciclodiazo-derivați. Au fost obținuți diazo-alcani cu formula ciclică inițial atribuită diazoderivaților obișnuiți (v. p. 611). Aceștia se formează în reacția dintre o aldehydă sau o cetonă, amoniac sau o amină primară (deci o azometină; p. 694) și cloramina. Se formează o izohidrazonă (diaziridină) care trece, prin oxidare, într-un ciclodiazo-alcan (diazirină) (E. Schmitz, 1960):



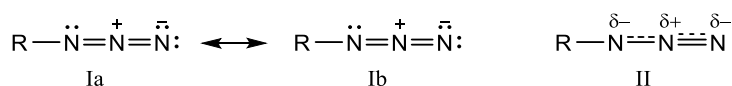
Forma ciclică a diazometanului se diferențiază prin proprietățile sale fizice și chimice de diazometanul obișnuit. Ciclodiazometanul explodează chiar la -40° ; omologii săi, obținuți prin metoda de mai sus din cetone ca acetona și ciclohexanona, sunt însă mai stabili; ultimul poate fi chiar distilat la presiunea normală (p.f. 109°), dar explodează puternic la supraîncălzire.

4. COMBINAȚII ALE AZOTULUI CU CATENE DE TREI ȘI MAI MULȚI ATOMI DE AZOT

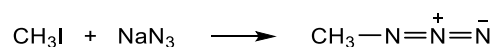
Azide (Diazoimino-derivați). Compușii aparținând acestei clase pot fi considerați ca esteri ai acidului azothidric, HN_3 . Ei conțin o catenă de trei atomi de azot, așezați în linie dreaptă, ceea ce s-a stabilit prin metoda difracției electronilor la *metilazida* în stare gazoasă, și prin metoda razelor X, la unii derivați cristalizați:



Structura grupei azidice este reprezentată fie prin structurile limită Ia și Ib fie prin II (cu electronii π repartizați uniform într-un orbital molecular extins):



Azidele alifactice se obțin prin combinarea derivaților halogenați cu sarea de sodiu a acidului azothidric:

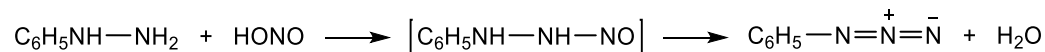


Cele aromatice se prepară prin tratarea sărurilor de diazoniu cu azidă de sodiu:

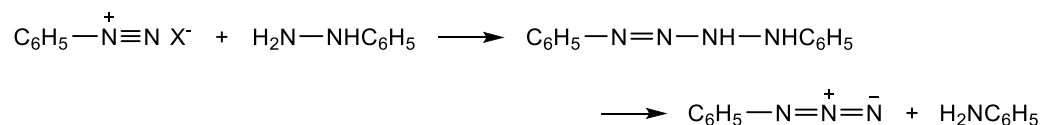


Analogia dintre această reacție și reacția lui Sandmeyer a diazo-derivaților (p. 442) se explică prin marea asemănare dintre acidul azothidric și hidracizi.

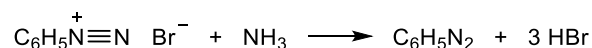
Fenilazida se formează și din fenilhidrazină cu acid azotos. Intermediar apare un produs cu formula unei nitrozamine, care însă elimină ușor apă:



Prin tratarea unei sări de diazoniu cu fenilhidrazină se obține fenilazidă și anilină. Intermediar se formează probabil un produs de cuplare la azot, analog cu diazoaminobenzenul, dar având o catenă nestabilă de patru atomi de azot:

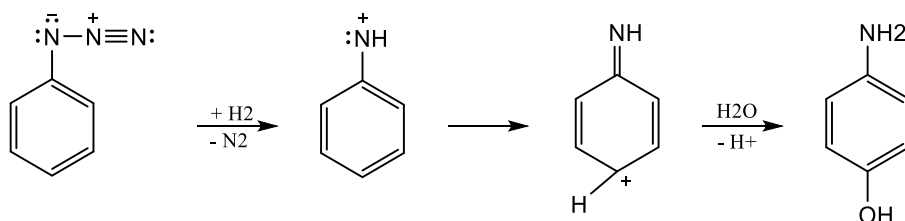


O altă reacție generală pentru a prepară azide aromatice constă în tratarea perbromurilor de diazoniu (p. 594) cu amoniac:

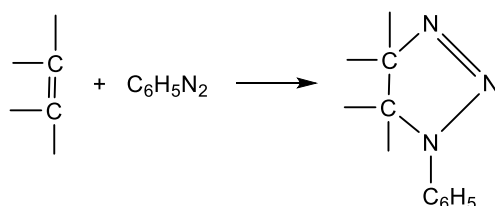


Fenilazida (diazoiminobenzenul), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, este un lichid neutru, galben, cu miros puternic, insolubil în apă; poate fi distilat în vid (p. f. $56^\circ/16 \text{ mm}$).

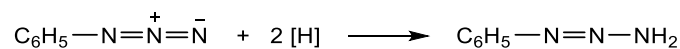
Fenilazida încălzită cu acid sulfuric diluat, la fierbere, trece în *p*-amino-fenol. Reacția aceasta prezintă analogie cu transpoziția fenilhidroxilaminei (p. 570) și decurge probabil prin același intermediar:



Fenilazida se adăunează la duble legături reactive, cum sunt acelea din bicicloheptadienă (p. 302) și din dicitlopentadienă (p. 300), dând compuși cu inel triazolic:

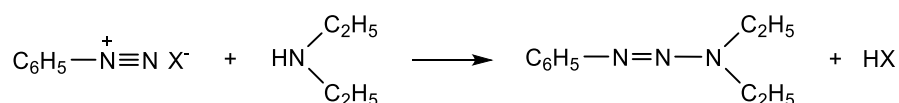


Diazoamino-derivați (triazene). Prin reducerea fenilazidei, cu clorură stanoasă și acid clorhidric în eter, se obține *feniltriazenu*:

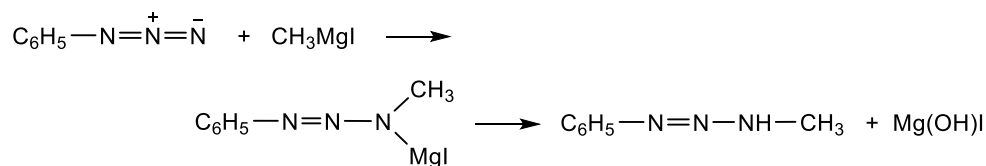


Această substanță instabilă este cel mai simplu reprezentant al clasei. Cel mai cunoscut reprezentant al ei este *difeniltriazenu* sau *diazoaminobenzenul*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$, a cărei preparare, prin cuplarea diazo-derivaților cu anilină, a fost descrisă mai înainte.

Sărurile de diazoniu cuplează în mod similar cu amine secundare, chiar alifatiche, dând naștere unor triazene disubstituite:

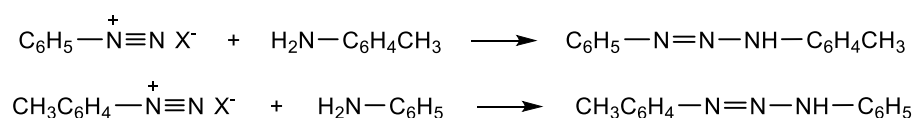


O altă cale pentru formarea triazenelor este reacția dintre azide și compuși organo-magnezieni:



Diazoaminobenzenul formează cristale frumoase galbene, cu p. t. 99°. La încălzire, diazoaminobenzenul se descompune violent, fără a exploda propriu-zis.

La diazoamino-derivați s-a observat o curioasă lipsă de izomerie: produșii care se obțin prin cuplarea clorurii de diazobenzen cu *p*-toluidină și a clorurii de diazotoluen cu anilină, și care potrivit formulării de mai jos ar trebui să fie diferiți, sunt în realitate identici (P. Griess, 1874):

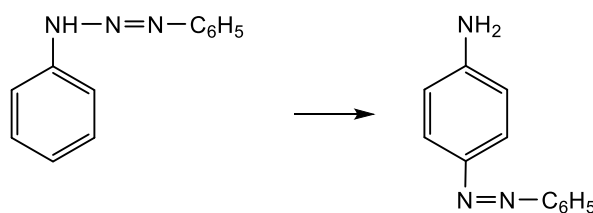


Structurile:



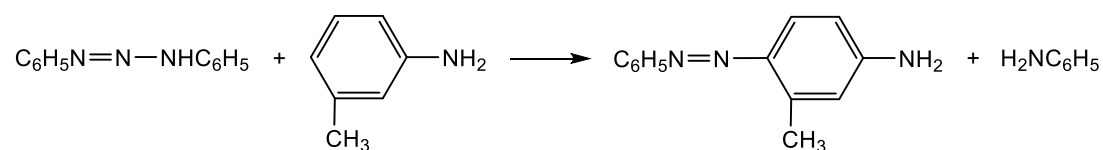
sunt deci tautomere, datorită faptului că legăturile azotului sunt mai mobile decât ale carbonului.

Transpoziția diazoaminobenzenului, catalizată de acizi (p. 608) și care poate fi formulată:

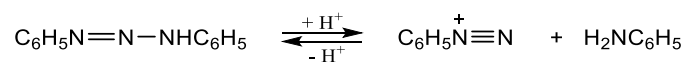


se efectuează, cel mai bine, prin încălzirea acestui compus, în soluție de anilină, la 50°, în prezență de clorhidrat de anilină (catalizator: acidul conjugat al anilinei, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NH}_3^+$).

S-a dovedit că reacția este intermoleculară; înlocuindu-se anilina, ca dizolvant, cu *m*-toluidină, se obține benzenazotoluidină:



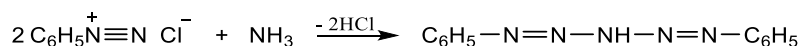
La fel, când dizolvantul este dimetilamină se obține *p*-dimetilamino-azobenzen. Așadar, reacția are loc în două etape consecutive: acidul scindează întâi diazoamino-derivatul în sare de diazoniu și anilină:



Acestea două cupleză apoi împreună, sau sarea de diazoniu cupleză cu cea amină care este în exces, regenerând acidul catalizator.

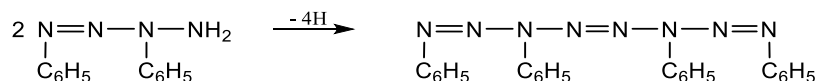
La fierbere cu apă acidulată, diazoaminobenzenul se descompune, cu degajare de azot, în fenol și anilină. Intermediar se formează, prin acidoliză, sarea de diazoniu, care apoi se hidrolizează în modul obișnuit.

Catene de azot mai lungi. Prin picurarea unei soluții de sare de diazoniu într-o soluție concentrată de amoniac, la 0°, se formează *bis-diazobenzen-amina* (derivat de pentaz-1,4-dienă):



În locul amoniacului se pot utiliza amine primare aromatice și alifatice, în proporția cuvenită. Compușii obținuți, care conțin o catenă de cinci atomi de azot, sunt substanțe cristalizate, explozive.

Cea mai lungă catenă de azot, cunoscută pînă astăzi, se întâlnește în *tetrafeniloctazen*, preparat prin oxidarea, cu permanganat de potasiu, a difenil-tetrazenului (obținut, la rândul lui, prin cuplarea unei combinații diazoice cu fenilhidrazină) (A. Wohl, 1900):



Substanța aceasta formează cristale galbene, cu p. t. 51°, nestabile.

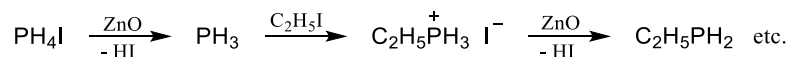
VI. COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI, ARSENULUI, SILICIULUI ȘI BORULUI

1. COMBINAȚII ORGANICE ALE FOSFORULUI

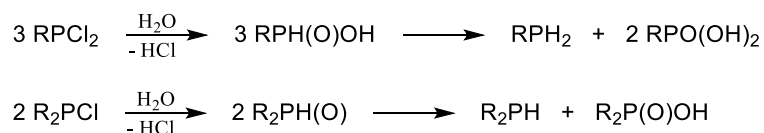
Deși fosforul urmează imediat după azot în grupa a V-a a sistemului periodic, proprietățile combinațiilor organice ale celor două elemente sunt mult deosebite. Fiind mai electropozitiv decât azotul, fosforul formează cu oxigenul și halogenii combinații mai stabile și mai numeroase; în schimb sunt mai nestabili compușii cu hidrogenul. Apoi, din seria fosforului lipsesc compușii analogi nitrobenzenului și azobenzenului (fosforul având, spre deosebire de azot, o tendință

redușă de a forma legături duble σ - π). Prin utilizarea orbitalilor d , fosforul dă însă naștere unor compuși fără analogie în seria azotului și în care apare pentacovalent.

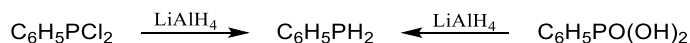
Compuși ai fosforului trivalent. *Alchil-fosfinele* primare și secundare se obțin prin alchilarea directă a hidrogenului fosforat, PH_3 , o metodă analoagă alchilării aminelor. Pentru aceasta se încălzesc, în vase închise, halogenuri de alchil cu iodură de fosfoniu și oxid de zinc, care leagă acidul iodhidric liberat (A. W. Hofmann, 1871):



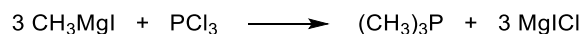
O altă cale, utilizată mai ales pentru prepararea fosfinelor aromatice, constă în hidroliza clorfosfinelor. Acizii fosfinici monosubstituiți sau fosfinoxizii disubstituiți, ce iau astfel naștere, suferă disproporționare la încălzire (A. Michaelis, 1896):



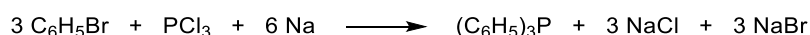
Fosfinele primare aromatice se mai obțin prin reducerea aril-diclorfosfinelor și a acidului fenilfosfonic cu hidrură de litiu-aluminiu:



Dintre toate fosfinele, cele terțiare se prepară cel mai ușor, cu ajutorul compușilor organo-magnezieni:



sau



Metilfosfina, CH_3PH_2 este un gaz (p. f. -14°); *trimetilfosfina*, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, este un lichid cu p. f. 37° . Toate fosfinele sunt urât mirositoare, toxice, iar la aer se oxidează spontan, aprinzându-se. De aceea, manipularea acestor substanțe cere precauții speciale.

Trifenilfosfina, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, formează cristale incolore cu p. t. $79,5^\circ$. Nu reacționează cu oxigenul din aer.

Fosfinele primare sunt mai puțin bazice decât aminele primare corespunzătoare, dar diferența de bazicitate între fosfinele primare, secundare și terțiare este mult mai pronunțată ca între amine. Apoi la fosfine nu se observă scăderea de bazicitate caracteristică trecerii de la aminele secundare la cele terțiare; atomul de fosfor având un volum mai mare decât atomul de azot, efectele de împiedicare sterică ale aminelor terțiare dispar (v. p. 412).

Trifenilfosfina (spre deosebire de trifenilamină) formează cu HI un iod-hidrat cristalizat (hidrolizabil în apă), iar cu halogenuri de alchil, cum este CH_3I , formează săruri cuaternare, de

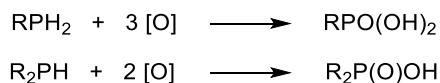
ex. $[(C_2H_5)_3PCH_3] I$. Săruri de tetraaril-fosfoniu, de ex. $[(C_6H_5)_4P]I$, nu se pot obține pe această cale, dar se prepară din $(C_6H_5)_3P$ cu C_6H_5MgX și $CoCl_2$ și prin alte metode.

Compușii fosforului trivalent sunt, datorită reactivității mari a electronilor neparticipanți de la atomul de fosfor, reactanți nucleofili puternici. De aceea, trifenilfosfina participă la formarea a numeroși complecși, de ex. $((C_6H_5)_3P)_2PdCl_2$.

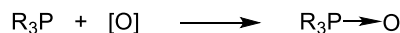
Prin tratare cu oxid umed de argint, sărurile cuaternare de fosfoniu formează baze cuaternare, similare bazelor cuaternare de amoniu. Spre deosebire de acestea, hidroxizii de tetraalchil- și de tetraaril-fosfoniu dau, prin descompunere termică, fosfinoxizi și o hidrocarbură saturată:



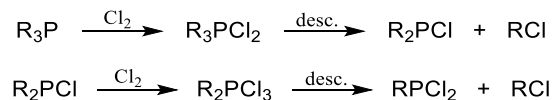
Toți compușii fosforului trivalent sunt sensibili la oxidare. Din fosfinele primare și secundare se obțin *acizi fosfinici*, respectiv *acizi fosfinici*:



În mod similar, fosfinele terțiare dau *fosfinoxizi*:



Alchil-clorfosfine, $RPCl_2$ și R_2PCL , se obțin din compuși organo-metalici mai puțin reactivi, cum sunt aceia ai cadmiului și plumbului, cu PCl_3 . *Aril-clorfosfine* se obțin, în mod similar, din Ar_2Hg și PCl_3 . O reacție cu aplicații generale constă în adădire de clor la fosfine terțiare, urmată de descompunere termică:

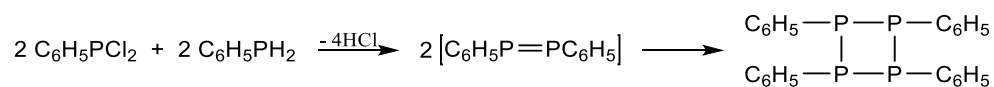


Aril-diclorfosfinele se obțin ușor printr-o reacție de tip Friedel-Crafts, din care rezultă un complex cu clorura de aluminiu. Acesta elimină clorul când se descompune cu apă, de aceea se tratează cu oxiclurură de fosfor, care dă cu clorura de aluminiu un complex mai stabil decât complexul cu diclor- fosfina ($Ar = C_6H_5, C_6H_4CH_3, C_6H_4Cl, C_6H_4OCH_3$ etc.):



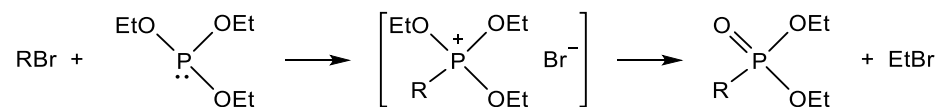
Prelungind acțiunea clorurii de aluminiu în reacția de mai sus, se obține $Ar_2PCL \cdot AlCl_3$, cu proprietăți asemănătoare.

Fenildiclorfosfina dă cu fenilfosfina *tetrafenil-ciclotetrafosfina* (W. Kuchen și H. Buchwald, 1958):



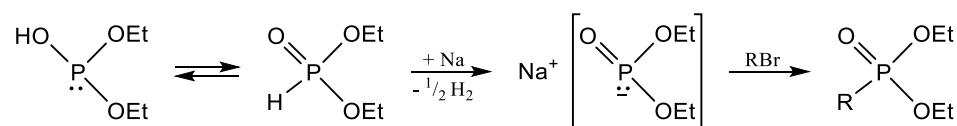
Un fosfobenzen analog azobenzenului nu există.

Compuși ai fosforului pentavalent. 1. O metodă cu întinse aplicații pentru obținerea *acizilor alchil-fosfonici* (sau mai exact a esterilor lor) constă în alchilarea fosfitului de etil, cu halogenuri de alchil (A. E. Arbuzov, 1906):



Intermediar se formează fără îndoială un compus cuaternar de fosfoniu neizolabil.

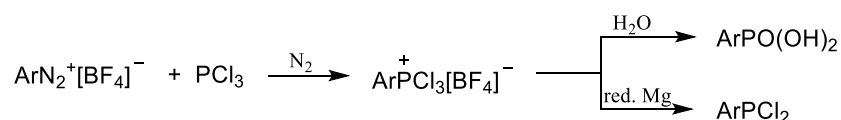
2. Dialchil-fosfiții, ușor accesibili (p. 506), reacționează adesea în forma tautomeră de fosfonați. Ei dau cu sodiul metallic un compus sodat, ce poate fi alchilat cu halogenuri de alchil (A. Michaelis, 1897):



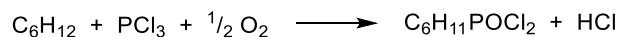
3. *Acizii aril-fosfonici* se obțin din compuși aromatici și triclorați de fosfor, prin reacție Friedel-Crafts. Complexul cu clorură de aluminiu, descris mai sus, dă prin adădire de clor și descompunere cu etanol un ester al acidului aril-fosfonic:



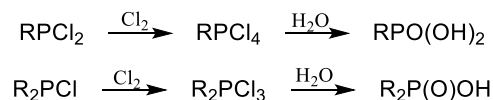
De asemenea se obțin acizi aril-fosfonici din fluoroborați de diazoniu și triclorați de fosfor:



4. Alcanii și cicloalcanii în amestec cu PCl_3 absorb cu aviditate oxigen la lumină (printr-un mecanism radicalic) și dau *cloruri ale acizilor fosfonici*, de ex. în cazul ciclohexanului (L. Z. Soborovski și Yu. M. Zinoviev, 1949):



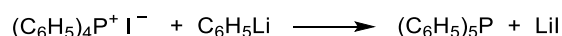
Acizii fosfonici și fosfinici se mai obțin și din clorfosfine prin clorurare și hidroliză:



Acidul fenilfosfonic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$, formează cristale incolore cu p. t. 158° ; *acidul difenilfosfinic*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, p. t. 190° .

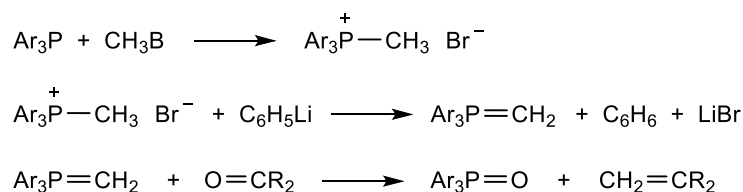
Compușii fosforului pentavalent, descriși mai sus, conțin, la atomul de fosfor, trei legături simple și o a patra legătură formulată de obicei ca dublă, P=O. Se cunosc legături similare P=S, P=NR și P=CR₂. Formarea acestor legături este posibilă numai prin participarea unui orbital *d* al fosforului și a zece electroni. Aceste legături ar putea fi și coordinative P⁺—O⁻ (ca în aminoxizi). Din lungimea și din momentele lor electrice s-a dedus însă că ele au un caracter intermediar, între simplu și dublu.

Un interesant derivat al fosforului pentavalent, *pentafenil-fosforul*, a fost obținut din iodura de tetrafenilfosfoniu și fenil-litiu (G. Wittig, 1949):



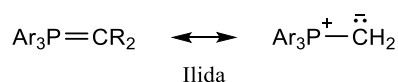
Pentafenil-fosforul are caracterul unui compus covalent; este insolubil în apă, solubil în dizolvanții organici și are un punct de topire relativ scăzut (124°).

Fosfor-ilidele și sinteza alchenelor după Wittig. Dacă se tratează o sare cuaternară de fosfoniu, cum este de ex. cea obținută din trifenilfosfină și bromură de metil (v. mai sus), cu o bază tare, de ex. cu fenil-litiu, se obține *trifenilfosfin-metilena*. Aceasta reacționează cu aldehidele sau cetonele, schimbând (aparent) grupa CH₂ cu atomul de oxigen (G. Wittig, 1953) (Ar = C₆H₅):

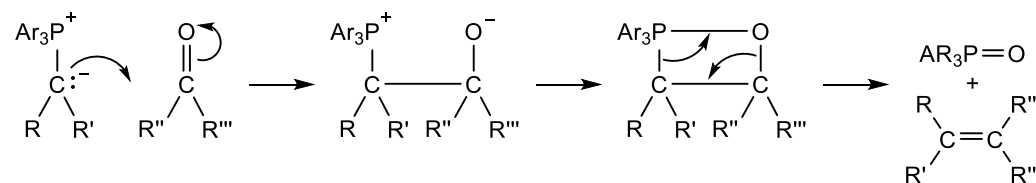


Reacția aceasta prezintă, față de alte metode de a trece de la o cetonă la o alchenă, avantajul că dubla legătură C=C intră chiar în locul ocupat de legătura C=O. (Dacă, de ex., se tratează cetona cu CH₃MgI și apoi se elimină apă din alcoolul terțiar obținut, se produc de obicei transpoziții moleculare prin migrări de hidrură.) În locul bromurii de metil se pot utiliza cei mai variați compuși halogenați de forma RCH₂X sau R₂CHX. De asemenea în locul fenil-litiului se pot utiliza uneori și alte baze, ca amidura de sodiu în NH₃ lichid sau *terț*-butoxidul de potasiu. De obicei ilida nu se izolează, ci se lucrează cu soluția în care a fost preparată. Reacția Wittig a devenit una din cele mai răspândite metode pentru sinteza alchenelor, în special a unor produși naturali greu accesibili (v. vol. II „Squalenul“, „Carotinoide“).

O dublă legătură între fosfor și carbon, ca în ilide, presupune zece electroni la fosfor. O asemenea legătură poate lua naștere prin participarea unui orbital *d* al fosforului. Este probabil că o asemenea legătură, foarte polară, are un caracter amfionic pronunțat. De aceea un asemenea compus este reprezentat, cel mai bine, prin două structuri limită:



O asemenea lormulare dă bine seama de caracterul puternic nucleofil al ilidelor. Reacția cu o cetonă poate fi deci reprezentată astfel:



Mai puțin stabile decât fosfor-ilidele sunt azot-ilidele și sulf-ilidele.

2. COMBINAȚII ORGANICE ALE ARSENIULUI

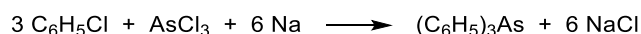
Arsenul este un element mai electropozitiv decât azotul și fosforul. Combinația sa cu hidrogenul, hidrogenul arseniat, AsH_3 , este mai nestabilă decât NH_3 și PH_3 , iar combinația sa cu clorul, AsCl_3 , este mai stabilă, dacă o comparăm de ex. cu clorura de azot, NCl_3 . În mod similar se diferențiază compușii organici ai arsenului de ai fosforului și azotului. Arsinele primare și secundare (conținând legături AsH) sunt mai nestabile decât fosfinele. Pe de altă parte, în timp ce fosforul este mai stabil în starea pentavalentă decât în cea trivalentă, arsenul este aproximativ la fel de stabil în ambele stări de valență.

Arsinele primare și secundare, de felul *metilarsinei*, CH_3AsH_2 și *dimetilarsinei*, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, se descompun la încălzire și se oxidează ușor la aer, trecând în derivați oxigenați.

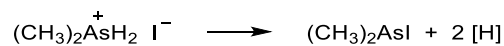
Arsinele terțiare sunt mai stabile. Cele alifatică se prepară din compuși organo-magnezieni și tricolorură de arsen:



Arsinele terțiare aromatice se obțin printr-o reacție asemănătoare cu reacția Wurtz-Fittig, anume prin acțiunea sodiului metalic asupra clorbenzenului și a clorurii de arsen:



Bazicitatea arsinelor este mai mică decât a aminelor și a fosfinelor și crește, ca la cele din urmă, de la arsinele primare la cele secundare și terțiare. Arsinele primare sunt atât de puțin bazice încât nu formează săruri; cele secundare dau naștere unor săruri care pierd ușor hidrogen prin autoxidare, trecând în halogeno-arsine:

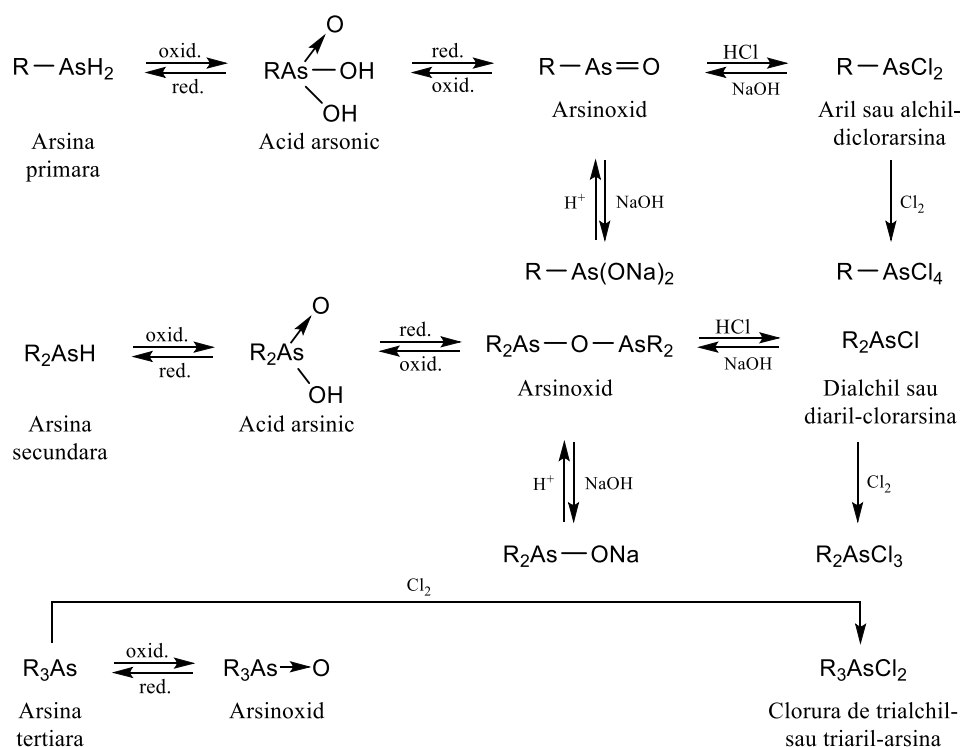


Din această reacție, fără analogie în seria azotului și a fosforului, se poate vedea că afinitatea arsenului față de halogen este mai mare decât față de hidrogen.

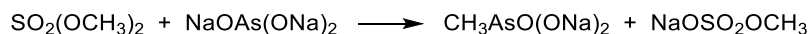
Sărurile cuaternare de arsoniu sunt comparativ mai stabile. Ele se obțin, cu o remarcabilă ușurință, din arsinele primare, secundare și mai ales terțiare, și un compus halogenat. Tratate cu oxid de argint umed, ele trec în hidroxizii cuaternari de arsoniu, $[\text{R}_4\text{As}]\text{OH}$, care au proprietățile unor baze tari.

Derivați organici oxigenați și halogenati ai arsenului. Relațiile dintre arsine și derivații lor oxigenați și clorurați se pot vedea din următoarea schemă. *Acizii arsonici*, care reprezintă starea de oxidare superioară (As-V), se reduc ușor în arsinoxizi (As-III) care, întocmai ca și

trioxidul de arsen, sunt anhidridele unor acizi slabi (*acizi arsonoși*), cunoscuți numai sub formă de săruri. Prin tratare cu HCl, arsinoxizii trec ușor în *clorarsine*, derivând de la AsCl_3 ; prin adădire de Cl_2 , acestea se transformă în derivați de AsCl_5 .

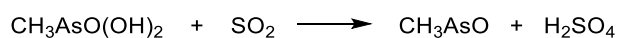


Acidul metilarsonic, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, se obține, sub forma sării de sodiu, prin alchiierea arsenitului de sodiu cu iodură de metil sau cu sulfat de metil:

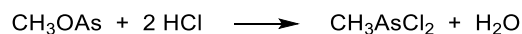


Sarea de sodiu se utilizează ca medicament.

Prin acidularea sării se obține acidul metilarsonic liber. Prin reducerea acestei substanțe, cu bioxid de sulf, se formează *metilarsinoxidul*:

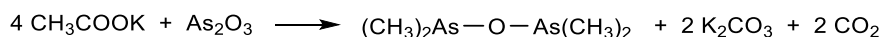


Prin tratarea oxidului cu acid clorhidric se formează *melildiclorarsina*:

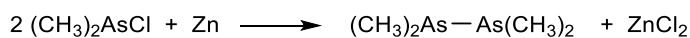


Metildiclorarsina, (p.f. 133°), este un iritant puternic al căilor respiratorii superioare. *Etildiclorarsina*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$, (p.f. 156°) s-a preparat printr-o metodă similară, pornindu-se de la cloretan și arsenit de sodiu (gaze de luptă).

Derivații oxigenați ai dimetilarsinei, conținând radicalul $(\text{CH}_3)_2\text{As}$, numit *cacodil*, au jucat un rol însemnat într-o epocă mai veche a chimiei organice. *Dimetilarsinoxidul* sau *oxidul de cacodil* a fost obținut prin distilarea uscată a acetatului de potasiu cu trioxid de arsen (Cadet, 1760):



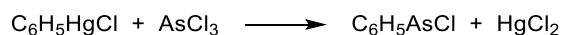
În cercetările sale, Bunsen (pe la 1840) a transformat oxidul de cacodil, cu acid clorhidric, în *clorura de cacodil* și pe aceasta, prin eliminarea clorului cu zinc, în *cacodil*, căruia i-a atribuit proprietățile unui radical liber:



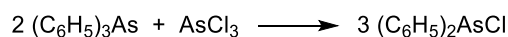
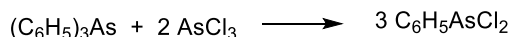
Cacodilul este un lichid cu miros neplăcu, care se aprinde spontan la aer. Mai târziu s-a constatat că formula cacodilului trebuie dublată (v. și p. 372).

Prin oxidarea oxidului de cacodil se formează *acidul dimetilarsinic* sau *acidul cacodilic*, $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$. Cacodilatul de sodiu servește în medicină pentru combaterea anemiei.

Compușii aromatici ai arsenului se obțin prin încălzirea derivaților aromatici ai mercurului, cum este clorura de fenil-mercur, cu clorură de arsen:

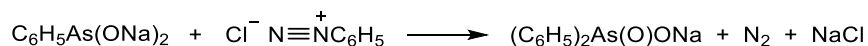


Din trifenilarșină, a cărei preparare a fost descrisă mai sus, se formează, prin încălzire cu tricolorură de arsen în tuburi închise, *fenildiclorarsina* și *difenilclorarsina*:



O a treia metodă pentru obținerea derivaților fenilați ai arsenului constă în tratarea sărurilor de diazoniu cu arsenit de sodiu, după cum s-a arătat mai înainte (p. 602). Din clorură de diazobenzen și arsenit de sodiu se obține *acidul fenilarsonic*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$. Prin reducerea acestuia, cu bioxid de sulf, se formează *fenilarșinoxidul*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$.

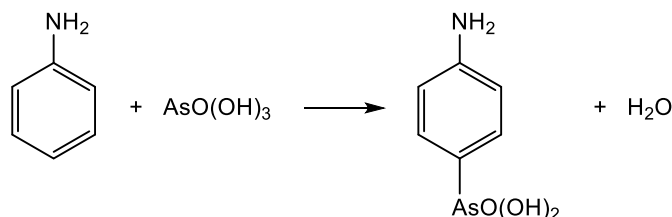
Metoda aceasta se poate extinde și la prepararea unor arsine cu două grupe aril în moleculă: fenilarșinoxidul, fiind un derivat al trioxidului de arsen, formează o sare de sodiu care poate reacționa cu o sare de diazoniu, la fel ca arsenitul de sodiu. Se obține *acidul difenilarșinic*:



Din acidul difenilarșinic se formează, prin reducere, difenilarșinoxidul, $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As})_2\text{O}$, care, tratat cu acid clorhidric, trece în difenilclorarsină, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$. Substanța aceasta (p. t. 40°, p. f. 333°) a servit ca gaz de luptă. Formează în aer un fum (aerosol), cu proprietăți foarte iritante pentru căile respiratorii.

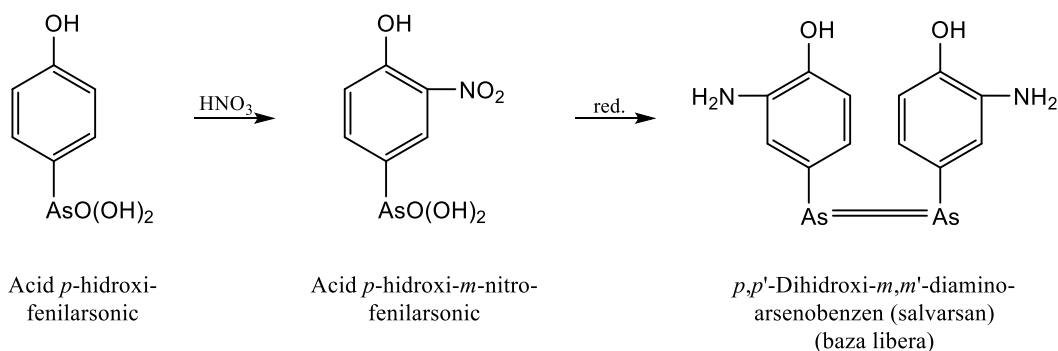
Compuși aromatici ai arsenului cu aplicații terapeutice. Prin *arsenare directă*, adică prin acțiunea acidului arsenic, nu este posibil să se introducă restul $\text{AsO}(\text{OH})_2$ în hidrocarburile aromatice. În schimb, anilina și fenolul, mai reactive, pot fi arsenate direct în nucleu. Prin

încălzirea anilinei cu acid arsenic, la 190–200°, se obține acidul *p*-aminofenilarsonic, numit (prin analogie cu acidul sulfanilic) *acidul arsanilic* (I. A. Bechamp, 1863):

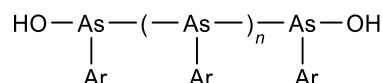


În mod asemănător reacționează și fenolul și dă *acidul p*-hidroxifenilarsonic, *p*-HOC₆H₄AsO(OH)₂. Această substanță se obține și prin încălzirea acidului arsanilic cu hidroxid de sodiu, care provoacă înlocuirea (anormală) a grupei NH₂ cu OH.

În 1904, s-a observat că sarea de sodiu a acidului arsanilic, *atoxilul*, are o acțiune curativă în bolile provocate de protozoare, anume boala somnului, datorită tripanosomelor transmise prin musca țețe sud-africană, și sifilisul, produs de spirochete. Atoxilul are însă o toxicitate prea mare în raport cu acțiunea sa curativă. Din această cauză s-au cercetat numeroși derivați ai săi. Printre aceștia s-a dovedit deosebit de eficace *p,p'*-dihidroxi-*m,m'*-diaminoarsenobenzenul sau *salvarsanul* (Paul Ehrlich, 1910). Pentru prepararea acestei substanțe se pornește de la *acidul p*-hidroxi-*m*-nitrofenilarsonic, care se obține pe diferite căi, între altele prin nitrarea acidului *p*-hidroxifenilarsonic, menționat mai sus. Acidul hidroxinitrofenilarsonic suferă, sub influența unor agenți reducători puternici, cum este ditionitul de sodiu, o dublă reducere, atât la grupa nitro cât și la grupa acidului arsonic:

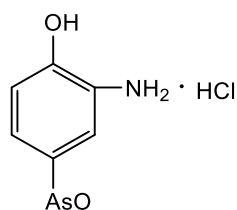


Structura salvarsanului nu corespunde formulei de mai sus, ci mai degrabă unui polimer de forma generală (M. I. Kraft și E. B. Agraceva, 1955):

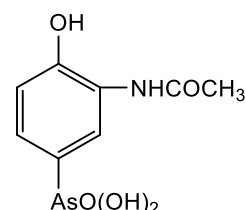


Salvarsanul se oxidează imediat la aer, dând un arsinoxid, Ar–AsO. De aceea, ultima fază a fabricației cât și conservarea acestei substanțe trebuie să aibă loc în absența totală a aerului. Neosalvarsanul este o combinație a salvarsanului cu rongalita (hidroximetansulfinaț de sodiu), HOCH₂SO₂Na. Această substanță transformă una sau ambele grupe NH₂ ale salvarsanului în NHOH₂SO₂Na. Neosalvarsanul este deci un amestec de două substanțe solubile în apă, cu reacție neutră.

Salvarsanul vindecă sifilisul incipient în peste 90% din cazuri, este însă ineficace față de formele înaintate ale bolii, în care parazitul a pătruns în sistemul nervos central. Moleculele mari ale salvarsanului, dizolvate în formă semi-coloidă, nu pot difuza în lichidul cefalorahidian. Același fenomen se petrece și în stadiile înaintate ale bolii somnului. În aceste cazuri se obțin rezultate bune cu unii derivați ai acidului *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsonic, ale căror molecule mici pot străbate membranele semipermeabile ce izolează sistemul nervos. Medicamentele cele mai eficiente din această grupă sunt *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsonoxidul(clorhidrat) cunoscut sub numele de mafarsen, care tinde să înlocuiască neosalvarsanul, și stoparsolul sau spirocidul, derivatul acetalat al acidului *p*-hidroxi-*m*-aminofenilarsonic (Fourneau), a cărui sare de sodiu se utilizează în tratamente pe cale bucală.



Mafarsen



Stovarsol (Spirocid)

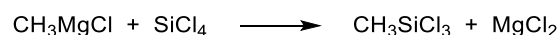
Medicamentele din această clasă acționează direct asupra germenilor patogeni care au invadat organismul. Tratamentul maladiilor infecțioase bazat pe această acțiune se numește, după Ehrlich, *chimioterapie*. Alte clase importante de medicamente chimioterapeutice sunt sulfamidele și antibioticele (vol. II). Acțiunea medicamentelor chimioterapeutice constă în modificarea anumitor funcțiuni vitale ale microorganismelor patogene, în special a unor sisteme enzimice esențiale pentru viața acestora. Medicamentele de acest fel nu sunt lipsite de o acțiune (nocivă) și asupra organismului omenesc sau, în general, asupra organismului animalului gazdă. Un medicament chimioterapeutic va fi firește cu atât mai valoros, cu cât toxicitatea sa pentru parazit este mai mare și pentru organismul gazdă mai mică (toxicitate selectivă), cu cât este mai *parazitotrop* și mai puțin *organotrop*.

Se cunosc și compuși organici ai antimoniului și ai bismutului.

3. COMBINAȚII ORGANICE ALE SILICIULUI

Deși carbonul și siliciul sunt vecini în sistemul periodic, compușii lor au proprietăți fundamentale deosebite. Divergențele se datoresc, în primul rând, faptului că siliciul nu poate forma duble legături, nici cu el însuși, nici cu alte elemente.

Compușii alchilați ai siliciului se obțin prin tratarea tetraclorurii de siliciu cu compuși organo-magnezieni (F. S. Kipping, 1908):

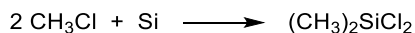


Alături de *metiltriclorosilan*, se mai formează *dimetildiclorosilan*, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, *trimetilclorsilan*, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, precum și *tetrametilsilan*, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Compușii aceștia se separă (greu) prin distilare fracționată.

O modificare a acestei metode constă în tratarea unei suspensii de magneziu în silicat de etil, cu o halogenură de alchil; se obțin alchil-etoxi-silani (K. Andrianov, 1935):



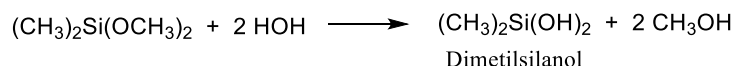
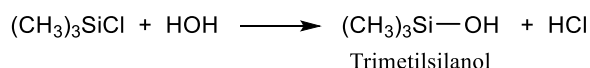
Un alt procedeu, care se aplică și industrial, constă în trecerea unei halogenuri de alchil sau aril peste un amestec intim de siliciu cu cupru, încălzit la 280–350°. Procedeu poate fi astfel condus, în cazul când se lucrează cu CH₃Cl, încât produsul principal să fie *dimetildiclorosilanul* (p. f. 70°) (E. Rochow, 1940):



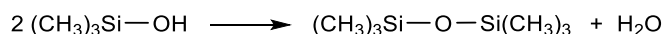
Alături de acest compus se mai formează metiltriclorosilan (p.f. 66°) și trimetilclorsilan (p.f. 57,6°).

Proprietăți. Tetraalchil-silanii sunt mult asemănători hidrocarburilor. *Tetrametilsilanul*, (CH₃)₄Si, este un lichid incolor, cu p. f. 26°; *tetraetilsilanul*, (C₂H₅)₄Si, are p. f. 153°. Prin tratare cu clor se pot substitui atomi de hidrogen, în acești compuși.

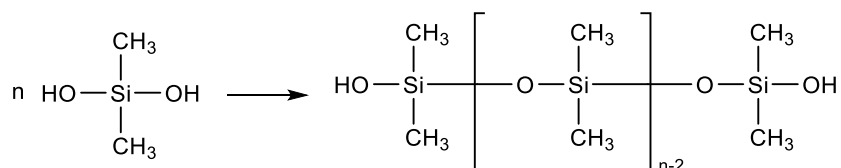
Alchil-clorsilanii, cu atomi de clor legați de siliciu, se hidrolizează în contact cu apa, la fel ca SiCl₄. În același mod reacționează și alcoxisilanii (prin analogie cu Si(OC₂H₅)₄, care de asemenea se hidrolizează extrem de ușor):



Silanoli astfel obținuți sunt compuși instabili, căci au o mare tendință de a elimina apă (asemănându-se în aceasta cu acidul silicic, Si(OH)₄). Trimetilsilanolul nu se poate izola pur, căci se transformă, chiar în soluție apoasă, în *hexametilsiloxan*:



Dimetilsilandioliul poate fi obținut în condiții speciale (cristale; p.t. 101°), dar pierde ușor apă, dând *polisiloxani*:



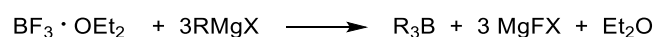
Compușii macromoleculari astfel obținuți poartă numele de *siliconi* (fiindcă s-a crezut la început că au o structură analoagă cetonelor, R₂Si=O). În reacția formulată mai sus se formează alături de un polimer macromolecular liniar, cu formula indicată (având probabil grupe marginale HO), și polimeri ciclici sau *ciclosiloxani* (—Si(CH₃)₂O—)_n, în care n = 3 — 8.

Alchil-triclorosilanii, de ex. CH₃SiCl₃, dau prin hidroliză CH₃Si(OH)₃, care se transformă, prin eliminare de apă, în polimeri tridimensionali, în care fiecare atom de siliciu este legat de trei atomi de oxigen și, prin intermediul acestora, de alți atomi de siliciu.

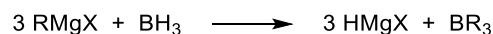
Prin hidroliza unor amestecuri cu compoziție controlată, de R_2SiCl_2 cu R_3SiCl și eventual cu $RSiCl_3$ (în care R este de obicei CH_3), se obțin industrial compuși macromoleculari, utilizați ca uleiuri de uns, unsori consistente, cauciucuri și rășini, caracterizate prin stabilitate termică excepțională și prin proprietățile lor electroizolante hidrofobe unice. Uleiurile sunt, probabil, polisiloxani cu catene scurte (poate și ciclice) ce pot fi utilizați până la 250° și a căror viscozitate nu variază decât puțin cu temperatura. De asemenea, unsoarele își păstrează calitățile de ungere între 78° și 250° . Cauciucul siliconic este un polisiloxan macromolecular, cu bună rezistență la căldură și oxidare, dar rezistență slabă la abraziune. Rășinile siliconice, care conțin și legături tridimensionale între catenele filiforme, servesc în special ca lacuri pentru bobinajul motoarelor electrice, a căror putere este mult mărită prin posibilitatea de a funcționa la temperatură ridicată.

4. COMBINAȚII ORGANICE ALE BORULUI

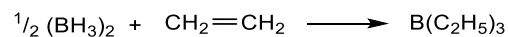
Metoda cea mai ușor de aplicat pentru realizarea legăturii carbon-bor constă în acțiunea compușilor organo-magnezieni asupra fluorurii de bor (utilizată sub forma de eterat, un compus slabii, lichid, cu p. f. 126°):



Diboranul reacționează (sub formă de BH_3) cu compușii organo-magnezieni dând naștere unui trialchil-bor, alături de o hidrură-halogenură mixtă de magneziu, care poate fi considerată ca substanța de bază a compușilor organo-magnezieni (E. Wiberg 1957):



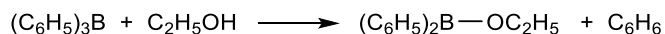
Compuși trialchil-bor se obțin, de asemenea, prin încălzirea alchenelor cu diboran, la 100° (D. T. Hurd, 1948):



Despre utilizarea acestei reacții în sinteze de alcooli v. pagina 443.

Trimetil-borul, $(CH_3)_3B$, este un gaz cu p. f. -22° ; *trifenil-borul*, $(C_6H_5)_3B$, formează cristale cu p. t. 142° .

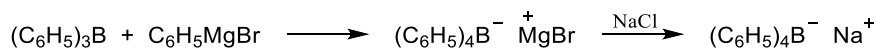
Compușii trialchil- și triaril-bor sunt stabili față de apă (deosebindu-se astfel de compușii corespunzători ai aluminiului), dar se aprind în contact cu oxigenul și, de aceea, trebuie manipulați într-o atmosferă de gaz inert. Cu alcoolii trifenil-borul reacționează ușor, trecând în *difenilborinat de etil*:



Compușii borului trivalent sunt alcătuiți din așa-numite *molecule deficiente în electroni*. Structura lor este plană, borul fiind legat prin trei legături sp^2 și posedând un orbital vacant (p. 69). De aceea, compușii borului trivalent (ca și compușii celorlalte elemente din grupa a III-a a sistemului periodic) au o tendință pronunțată de a coordina molecule donoare de electroni, cum sunt amoniacul și aminele. Compușii aceștia, numiți *borazani*, sunt substanțe stabile, distilabile sau sublimabile, fără descompunere:

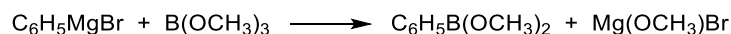


Tetrafenilborații. Trifenil-borul (sau, mai simplu, fluorura de bor) dă la tratarea cu bromură de fenil-magneziu și apoi cu clorură de sodiu *tetrafenil-boratul de sodiu* (G. Wittig, 1951):

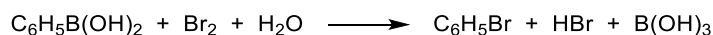


Tetrafenilboratul de sodiu, solubil în apă, formează cu ionii de potasiu, rubidiu și cesiu săruri insolubile și se utilizează, sub numele de *kalignost*, pentru dozarea gravimetrică a acestor ioni.

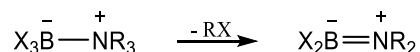
Acizii boronici, $\text{RB}(\text{OH})_2$, se obțin din compușii, organo-magnezieni și borați de alchil, la -78° :



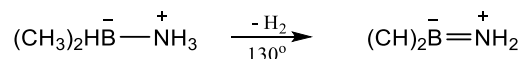
Acidul fenilboronic, izolat din acest ester prin hidroliză, are p. t, 216° . Remarcabilă este ușurința cu care se elimină borul sub acțiunea halogenilor:



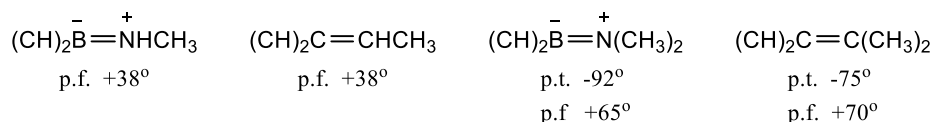
Compuși ai borului cu caracter nesaturat și aromatic. Prin piroliza *borazanilor*, $\text{X}_3\text{B}-\text{NR}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{H}$ sau CH_3), se elimină RX și se obțin *borazene* :



Astfel din *B-dimetilborazan* se obține, prin încălzire la 130° , *B-dimetil-borazenă*:



Borazenele conțin duble legături σ - π de același tip ca acelea din alchene (v. p. 70), cu care sunt izoelectronice; de aceea au proprietăți fizice mult asemănătoare cu ale acestora (și structură plană ca și ele):



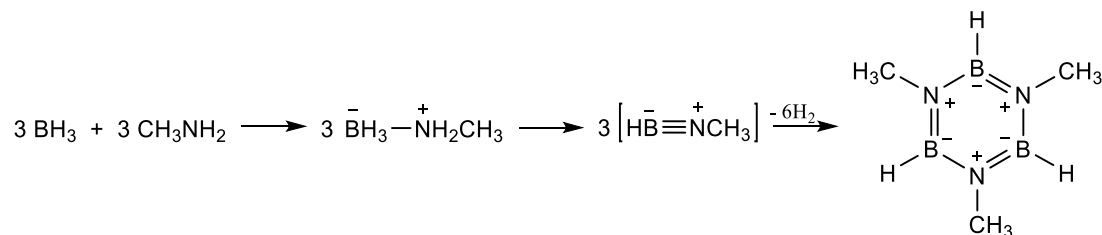
Se știe că, în seria hidrocarburilor, constanta de forță a legăturii $\text{C}=\text{C}$ are o valoare aproximativ dublă față de aceea a legăturii $\text{C}-\text{C}$. O deosebire similară se observă și între constantele de forță ale borazanilor și borazenenelor, măsurate cu ajutorul spectrelor Raman (J. Goubcau 1952):

Constante de forță, f, în dyn/cm • 10⁻⁵

Borazani	B—N	3,7	Alceni	C—C	4,5
Borazene	B = N	7,5	Alchene	C = C	9,4

Prin piroliza borazenenelor se obțin *borazine*, trimeri ai $\text{XB}^- = \text{NR}^+$. Borazinele au caracter aromatic, posedând un sextet de electroni. Pentru aceste substanțe s-a utilizat și denumirea de *borazoli*.

Borazina, $B_3N_3H_6$, se obține încălzind un amestec de diboran și amoniac, la 250° . În mod similar, din diboran și metilamină se obține *N-trimetilborazina*:

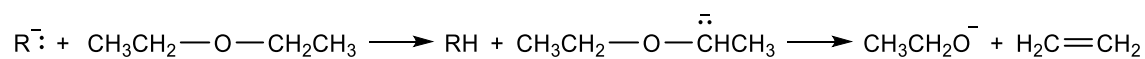


O metodă mult mai simplă pentru prepararea borazinei constă în încălzirea unui amestec echimolecular de $LiBH_4$ cu NH_4Cl la 230° (H. J. Schlesinger, 1951). Intermediar se formează borohidrua de amoniu, $[NH_4]^+[BH_4]^-$, care elimină hidrogen la piroliză. Înlocuind, în această reacție, clorura de amoniu cu clorura de metilamoniu se obține *N-trimetilborazina*.

VII. COMBINAȚII ORGANO-METALICE

1. METODE DE PREPARARE ȘI PROPRIETĂȚI GENERALE

Se numesc organo-metalice combinațiile care conțin un metal legat direct de carbon (și nu de oxigen, azot etc.). Cum deosebirea dintre metale și nemetale este graduală și într-o oarecare măsură arbitrară, apare necesară o delimitare mai riguroasă. De aceea vom cuprinde în clasa combinațiilor organo-metalice numai combinațiile organice ale acelor elemente (notate cu M) care au, în legătura lor cu carbonul, polaritate pozitivă. Aceste combinații contrastează cu combinațiile organice ale elementelor descrise anterior, anume: halogenii, O, S, N, P, As etc. (notate cu X) și care au polaritate negativă:



(O a treia categorie de elemente, H, C și Si, formează cu carbonul legături nepolare sau foarte slab polare.)

Istoric. Primul compus organo-metalic, dietil-zincul, $(C_2H_5)_2Zn$, a fost obținut în încercarea de a prepara „etil liber”, prin tratarea iodurii de etil cu zinc (E. Frankland, 1849). Compușii organici ai zincului au fost mult utilizați în sinteze, de către Butlerov (v. de ex. p. 8), Zaițev, Popov și Wagner, până ce au fost înlocuiți prin compușii organo-magnezieni. Cea dinții observație cu privire la acești compuși a fost făcută de P. Barbier, în 1899, care la tratarea unei cetone, octen-2-ona, $C_8H_{16}O$, cu iodură de metil, în prezența magneziului, a obținut același alcool terțiar, $C_8H_{18}O$ care se formează și la tratarea acestei cetone cu dimetil-zinc. Se putea deduce de aici că se formează

intermediar un compus metilic al magneziului. Un an mai târziu, un elev al lui Barbier, Victor Grignard, a arătat că halogenurile de alchil, RX, reacționează cu magneziul, în soluție de eter uscat, dând compuși organo-magnezieni micști, RMgX, și că aceste soluții, ușor de obținut, se pot folosi în sinteze de o varietate infinită. Metalarea benzenului cu etil-sodiu a fost observată de P. P. Șorlghin, în 1908, iar adăția metalelor alcaline, la anumite tipuri de duble legături, de W. Schlenk, în 1914.

Clasificare. Compușii organo-metalici se clasifică în trei categorii:

1. *Compușii metalelor din grupele principale ale sistemului periodic.* Aceștia se disting prin ușurința obținerii și stabilitate termică relativ mare. Se cunosc compuși organici ai tuturor elementelor din grupele principale.

2. *Compușii metalelor tranziționale* sunt mult mai puțin stabili decât compușii metalelor grupelor principale. Excepție fac compușii organici ai elementelor Zn, Cd, Hg, care sunt comparabili în ce privește stabilitatea cu compușii elementelor din grupele principale. În atomii acestor trei elemente, toți orbitalii interiori sunt ocupați cu electroni, la fel ca la elementele grupelor principale.

3. *Compuși metalici complecși* ai alchenelor aciclice, precum și ai compușilor aromatici (de tipul ferocenului). În acești compuși se formează legături carbon-metal prin ocuparea orbitalilor *d* ai metalelor cu electroni π ai dublelor legături sau ai sextetelor aromatice.

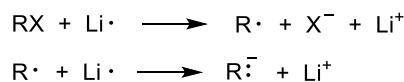
Metode de preparare. Metodele generale de preparare ale compușilor organo-metalici sunt puține la număr, dar modul lor de aplicare poate varia mult, de la un metal la altul.

1. *Reacția unui metal cu un compus halogenat.* a. Metoda aceasta se aplică la metalele cu reactivitate mijlocie, cum sunt Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al și Zn, și duce, în cazul metalelor polivalente, la compuși organo-metalici micști:

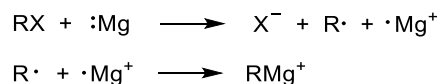


Dizolvantul joacă un rol important. Astfel compușii organo-magnezieni se obțin tratând magneziu metalic cu o soluție a compusului halogenat în eter etilic perfect uscat; metalul se dizolvă cu degajare de căldură, care provoacă fierberea eterului. În cazul compușilor halogenați care reacționează greu cu magneziul, cum sunt bromura de vinii și omologii ei, se utilizează ca dizolvant tetrahidrofuranul. Nu se pot obține compuși organo-magnezieni în soluție de hidrocarburi; acestea nu dizolvă compusul magnezian, așa că suprafața metalului se acoperă repede cu o crustă care împiedică reacția. S-a descoperit însă că se pot obține soluții de organo-magnezieni în hidrocarburi, dacă se adaugă tetrahidrofuran, pentru solvatarea compusului organo-metalic (T. Leigh, 1965). Compușii organo-aluminici miești, RAiX_2 sau R_2AlX , se obțin din $\text{RX} + \text{Al}$, fără dizolvant, cu puțin AlCl_3 sau I_2 drept catalizator.

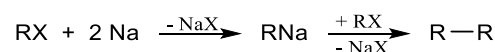
Mecanismul acestor reacții comportă, cu mare probabilitate, transferul unui electron de la metal la atomul de halogen, care se transformă în anion (v. și p. 180); radicalul liber ce ia naștere primește un electron de la un alt atom de metal:



sau de la același atom, când metalul este bivalent:

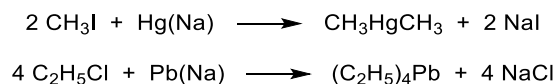


b. Prin aplicarea acestei metode la metale foarte reactive, cum sunt sodiul și celelalte metale alcaline, nu se pot izola compuși organo-metalici decât în unele cazuri speciale. De obicei, compusul organo-metalic reacționează pe măsură ce se formează cu o nouă moleculă de compus halogenat dând o hidrocarbură (reacție Wurtz):



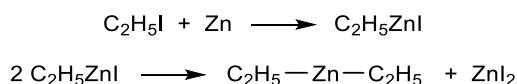
Așa se comportă de ex. brombenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, din care nu se obține fenil-sodiul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}$, ci se formează numai bifenil. Dimpotrivă, clorbenzenul, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, tratat cu sodiu în soluție benzenică, dă o soluție de *fenil-sodiu* ce poate servi în sinteze. Această comportare se explică prin reactivitatea mai mică a clorbenzenului, în comparație cu a brombenzenului, în etapa a doua a reacției formulate mai sus.

c. Metalele grele, mai puțin reactive, nu se combină direct cu compușii halogenați. Aliajele lor cu sodiul reacționează însă uneori cu randamente mari. Pe calea aceasta se obțin compușii alchilici ai mercurului și (pe scară mare industrială) ai plumbului:



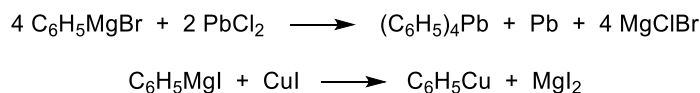
În reacțiile acestea sodiul cedează electronul, iar radicalul format reacționează cu metalul greu.

d. Prin metoda aceasta, aplicată la metalele bivalente, se obțin compuși organo-metalici micști, după cum s-a mai spus. Aceștia se pot transforma în unele cazuri, prin încălzire, în compuși dialchilici. Reacția reușește mai ales atunci când dialchil-metalul format este volatil și distilă:



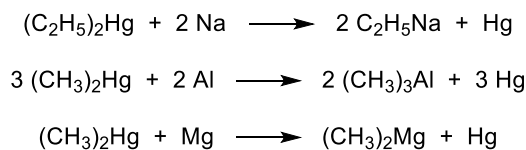
2. *Reacția unui compus organo-metalic cu halogenura unui metal mai electronegativ* (adică un metal cu potențial de oxidare electrochimie mai negativ decât elementul din compusul organo-metalic). Reacția aceasta are întinse aplicații pentru prepararea compușilor organici ai multor

metale (în special tranziționale). Se pornește adesea de la compuși organo-magnezieni:



Metoda a fost aplicată pentru a obține compuși organici ai elementelor: Be; B, Al, Ga, In, Tl; Si, Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi; Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Sc, Y; Cr; Pt.

3. *Reacția unui compus organo-metalic cu un metal mai electropozitiv.* Metoda este de folos mai ales pentru obținerea compușilor metalelor celor mai electropozitive:

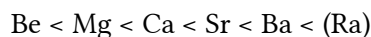
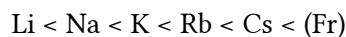


Natura legăturii carbon-metal. 1. Studiul proprietăților fizice și chimice ale compușilor organo-metalici duce la concluzia că, în unii dintre ei legătura carbon-metal este ionică, în alții este covalentă, în cei mai mulți (dacă nu în toți) are un caracter intermediar:



Caracterul ionic sau covalent al legăturii carbon-metal este determinat de mai mulți factori, printre care cei mai importanți sunt: electronegativitatea metalului, raza ionică a metalului, stabilitatea carbanionului (determinată de efecte de hibridizare și de conjugare) și natura dizolventului.

2. Legătura carbon-metal are un caracter ionic cu atât mai pronunțat, cu cât metalul este mai electropozitiv și are o tendință mai mare de a forma (și în combinațiile sale anorganice) ioni pozitivi stabili, cu configurație electronică de gaz inert. Compușii organo-metalici cu caracterul ionic cel mai pronunțat vor fi deci aceia ai elementelor din grupele I și II ale sistemului periodic, iar în fiecare grupă caracterul ionic va crește cu numărul atomic:



Deduțiile acestea se verifică la primele două grupe ale sistemului, nu sunt însă generale. Astfel, în subgrupa a II.-a, caracterul ionic, foarte slab de altfel, descrește cu numărul atomic (compușii organo-mercurici putând fi considerați în întregime covalenți):

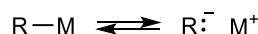


Caracterul covalent se accentuează, pe de altă parte, cu creșterea valenței, fiind predominant, de ex., la compușii staniului și plumbului tetravalenți.

Există o proprietate a elementelor, potențialul de oxidare electrochimic standard, E° , care, spre deosebire de electronegativitate, poate fi măsurată exact. Un potențial de oxidare pozitiv, mare, al metalului indică tendința elementului de a forma ioni pozitivi stabili. Raza ionică este un al doilea factor care influențează natura legăturii carbon-metal. Metalele alcaline, având potențiale de oxidare mari, practic constante, și raze ionice de asemenea mari, dau compuși organici predominant ioni. Litiul având, dintre toate metalele alcaline, raza ionică cea mai mică, compușii săi organici au un caracter ionic mai puțin pronunțat. În grupa Zn, Cd, Hg, potențialele de oxidare joase și razele ionice mici explică plauzibil caracterul covalent.

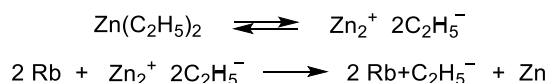
	Li	Na	K	Rb	Cs	Zn	Cd	Hg	
$E^\circ =$	+3,02	+2,71	+2,92	+2,99	+3,02	+0,76	+0,40	-0,80	Volti
$r =$	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69	0,74	0,97	1,10	Å

Ne putem imagina legătura carbon-metal în două moduri diferite; fie ca o electrovalență, tinzând cu atât mai mult către o covalență cu cât raza ionică a metalului este mai mică, fie ca o covalență capabilă de a ioniza. Prima dintre aceste ipoteze admite că un cation se poate apropia de anion sau chiar pătrunde în norul electronic al acestuia, cu atât mai mult cu cât sarcina sa este concentrată într-un volum mai mic; cazul limită al acestei întrepătrunderi este covalența. Cealaltă alternativă, mai apropiată de teoria electronică obișnuită, consideră electrovalența și covalența ca două tipuri de legături distincte, între care se poate stabili un echilibru (disociere electrolitică):



Caracterul ionic, mai mult sau mai puțin pronunțat, al unui compus organo-metalic ar depinde deci de constanta de echilibru a reacției sale de ionizare. Aceasta este influențată firește în modul bine cunoscut și de dizolvant, adică de puterea mai mare sau mai mică a acestuia a solvata, și astfel a separa, ionii formați.

Concepția aceasta dă bine socoteală de faptele experimentale. Chiar compușii organo-metalici socotiți covalenți, pe baza proprietăților fizice, au încă un slab caracter ionic. Astfel, dietil-zincul dă cu metale foarte electropozitive reacții de dislocuire, care nu pot avea decât un mecanism ionic:



Concluzia la care ajungem este că în clasa compușilor organo-metalici legăturile carbon-metal nu sunt exclusiv covalente sau ionice, caracterul lor variind mult între aceste două extreme.

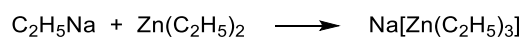
3. *Proprietățile fizice* servesc adesea pentru aprecierea caracterului ionic sau covalent al unei combinații (p. 11). Unii compuși organo-metalici sunt lichide volatile sau solide ușor fuzibile, ale căror molecule sunt unite, în mod evident, numai prin forțe van der Waals slabe. Din categoria aceasta fac parte compușii elementelor din subgrupa a II-a și din grupa a IV-a:

	p.f.		p.t.	p.f.
Zn(CH ₃) ₂	44°	Ge(CH ₃) ₄	- 80°	43°
Zn(C ₂ H ₅) ₂	117°	Sn(CH ₃) ₄	- 55°	77°
Hg(CH ₃) ₂	92°	Pb(CH ₃) ₄	- 30°	110°
Hg(C ₂ H ₅) ₂	159°	Pb(C ₂ H ₅) ₄	-136°	300°(desc.)
Hg(C ₆ H ₅) ₂	126°	Pb(C ₆ H ₅) ₄	228°	-

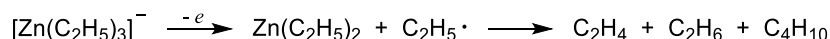
Compușii de acest tip sunt solubili în dizolvanți organici, ca hidrocarburi, compuși halogenați, eteri și sulfură de carbon. Soluțiile lor nu conduc curentul electric.

Dimpotrivă, compușii organici ai metalelor puternic electropozitive, cum sunt metalele alcaline și alcalino-pământoase, prezintă toate semnele unor legături ionice. Alcanii sodați, de ex. etil-sodiul, C_2H_5Na , sunt pulberi nevolatili care se descompun la încălzire fără a se topi (v. mai departe). De asemenea sunt insolubili în alcani (iar cu toți ceilalți dizolvanți reacționează). Proprietățile acestea, de săruri, amintesc mult pe ale hidrurilor, ca NaH și CaH_2 (compușii organo-metalici sunt însă mult mai reactivi decât hidrurile). Atunci când este posibil să se obțină o soluție stabilă a unui compus organo-sodic, aceasta conduce curentul electric (v. mai departe benzil-sodiul).

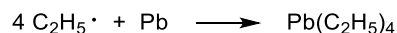
Soluțiile compușilor organo-sodici în dietil-zinc (un lichid neconducător) conduc bine curentul electric. În asemenea soluții se formează complecși:



Electroliza acestor compuși decurge în conformitate cu legea lui Faraday. Cu electrozi de platină, metalul se depune la catod, iar la anod anionul se descarcă, dând producții normale de stabilizare ai radicalului etil (F. Hein, 1924):



Dacă se efectuează electroliza cu un anod de Zn, Cd, Sn, Pb sau Bi, se obțin compușii organici ai acestor metale:



Alte proprietăți fizice dau, de asemenea, informații despre natura legăturii carbon-metal. Astfel, în spectrul infraroșu al metil- și etil-litiului (în soluție benzenică sau în suspensie în ulei de parafină) apare o bandă la 880 cm^{-1} , atribuită moleculelor RLi monomere și o altă bandă la 920 cm^{-1} , a cărei intensitate descrește la diluarea soluției și care este datorită unor asociații moleculare sau ionice.

Momentul electric relativ mic al *n*-butil-litiului (0,97 D) indică o legătură carbon-metal nepolară, mai mult covalentă. Alți compuși volatili, deși neionizați, ca de ex. $Cl_3Al^- - O^+(C_2H_5)_2$, sunt mult mai polarizați ($\mu = 6,5\text{ D}$; p.f. $147^\circ/11\text{ mm}$).

După cum se vede, pe baza proprietăților fizice se pot deosebi, printre compușii organo-metalici, două clase extreme, una de compuși esențial ionici, alta de compuși covalenți. Mai puțin clară este situația în cazul compușilor cu caracter intermediar, cum sunt derivații organici ai litiului, magneziului și aluminiului, asupra cărora, având în vedere importanța lor practică, vom mai reveni.

4. *Criteriul stereochimic.* Un compus în care unul din substituenții carbonului asimetric este un metal, $R_1R_2R_3CM$, poate exista în forme optic active numai dacă nu este ionizat. Anionii, $R_1R_2R_3C^-$, deși au configurație piramidală, suferă inversie a configurației printr-un mecanism

similar cu acela observat la aminele terțiare (fig. 64, p. 581). Chiar dacă ionizarea are loc numai în mică măsură, recombinarea anionului inversat, cu cationul metalic, duce la racemizare. Păstrarea configurației (respectiv a activității optice) este deci un criteriu pentru decelarea legăturii covalente.

Numai mercurul formează compuși organo-metalici optic activi stabili, de ex.: $C_2H_5CH(HgBr)CH_3$ (Biilmann, 1910; Nesmeianov și Reutov, 1953; Ingold și Hughes, 1958). Legătura C—Hg este prin urmare într-o foarte mare măsură covalentă.

Nu s-au putut obține compuși organo-magnezieni optic activi. Astfel, prin tratarea (+)-2-bromooctanului, $CH_3CHBrC_6H_{13}$, cu magneziu în soluție eterică, se obține un compus organo-magnezian, care dă cu CO_2 acidul 2-octan-carboxilic, $CH_3CH(COOH)C_6H_{13}$, racemic. Compușii organo-litici pot exista în forme optic active la temperatură joasă, dar se racemizează la încălzire.

Astfel, prin agitarea (-)-2-iodooctanului, $CH_3CHIC_6H_{13}$, cu un compus organo-litic, la -70° , în eter etilic, se obține 2-octil-litiu (schimb de iod cu litiu), care tratat cu CO_2 dă acid octan-carboxilic 20% optic activ și 80% racemizat. Dacă înainte de reacția cu CO_2 soluția de octil-litiu este încălzită la 0° , acidul obținut este racemizat în întregime (Letsinger, 1950).

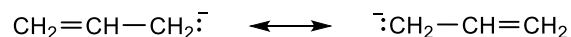
Activitatea optică a compușilor organo-litici se păstrează mult mai bine dacă, în loc de eter, dizolvantul este o hidrocarbură pură. Astfel (-)-2-butillitiul, $C_2H_5CHLiCH_3$, preparat la -5° în pentan, și tratat apoi cu CO_2 , dă un acid $C_2H_5CH(COOH)CH_3$ racemizat numai 50% (Curtin, 1960). Pare evident că eterul favorizează ionizarea (prin solvatarea cationului) și deci racemizarea. Experiențele de acest fel pot fi interpretate în sensul că legătura C—Li este predominant covalentă, dar ionizează în condiții prielnice.

Compușii organo-litici pot suferi substituții electrofile bimoleculare (SE_2), în care configurația sterică a moleculei se conservă (spre deosebire de reacțiile SN_2 în care configurația se inversează). Când însă se formează, prin ionizare, un carbanion, acesta nu își conservă configurația sterică.

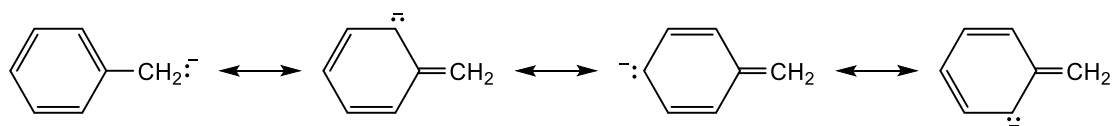
5. *Influența restului organic asupra legăturii C—M.* Acetilurile metalelor alcaline și alcalino-pământoase conțin anioni $RC\equiv C:^-$ și $^-:C\equiv C:$ de o remarcabilă stabilitate, datorită, după cum s-a arătat în alt loc (p. 71), *hibridizării sp* a carbonului în acești compuși.

Conjugarea este o altă cauză de stabilizare a carbanionilor. Anionul ciclopentadienei datorește marea sa stabilitate implicării perechii de electroni anionice într-un sistem aromatic de șase electroni (v. p. 229). Mai puternic apare acest efect în anionii fluorenului și indenului (v. tabela p. 151).

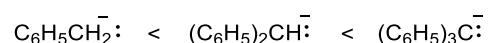
Conjugarea este, de asemenea, cauza stabilității mari a carbanionilor alilici, care pot fi reprezentați prin structuri limită ca:



Carbanionii benzilici sunt stabilizați prin conjugare în mod similar:



În anionii difenil- și trifenilmetanilor, posibilități sporite de conjugare măresc stabilitatea:



Reactivitatea firește descrește în aceeași ordine.

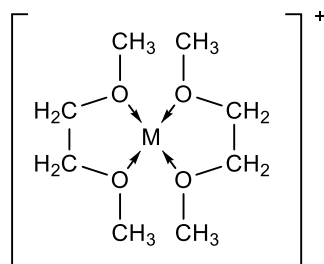
Carbanionii din alcanii sodați sunt incomparabil mai reactivi decât cei stabiliți prin conjugare. Singurul efect electronic posibil în carbanionii alcanilor este efectul inductiv respingător de electroni (+I) al grupelor alchil; stabilitatea va descrește deci în ordinea:



Reactivitatea variază firește în sens invers (v. mai departe).

6. *Influența dizolventului.* Descoperirea lui Grignard constă de fapt în observația că eterul etilic este un dizolvent bun pentru compușii organo-magnezieni. Se știe astăzi că proprietatea aceasta (aproape) unică a eterilor se datorește aptitudinii lor de a solvata ionul de magneziu. Aminele terțiare au o putere de solvatare asemănătoare cu a eterilor, dar mai mică. Printre eteri, eterul etilic are o putere de solvatare relativ mică; tetrahidrofuranul (mai puțin împiedicat steric la atomul de oxigen) are o putere de solvatare mai mare. De aceea, tetrahidrofuranul este dizolventul indicat pentru prepararea magnezienilor vinilici, care nu se pot obține în eter etilic (legătura carbon-halogen din halogenurile de vinil fiind mai tare decât aceea din halogenurile de alchil, este necesară, pentru compensare, o energie de solvatare a cationului mai mare).

Putere de solvatare și mai mare decât monoeterii au eterii glicolilor care pot forma complecși chelatici. Glicol-dimetil-eterul este cel mai bun dizolvent pentru adăptia sodiului la naftalină și la alte hidrocarburi aromatice. Acest eter formează cu ionul metalic un complex de tipul (G. Wittig, 1957):

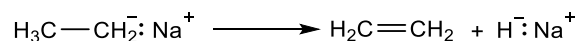


Faptul că organo-magnezienii și organo-sodicii sunt solubili numai în eteri este un indiciu că acești compuși au o structură ionică pronunțată. Compușii organo-litici, organo-zincici și organo-mercurici, care au caracter predominant covalent, sunt solubili și în hidrocarburi.

Eterii și mai ales hidrocarburi au constante dielectrice mici și deci o putere de separare pentru ioni mică. Din cauza aceasta, chiar în soluțiile compușilor organo-metalici ionizați, ionii de semn contrar rămân alipiți sub formă de perechi de ioni sau de asociații mai avansate. Asemenea asociații au fost decelate, pe cale ebulliometrică, la compușii organo-litici (grade de asociere 3–7 în eter sau benzen la fierbere) și de asemenea la compușii organo-magnezieni.

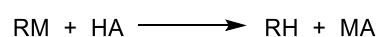
Proprietăți chimice. Cu toate că numărul compușilor organo-metalici este mare, reacțiile lor generale se pot reduce la puține tipuri. Cele mai multe din ele sunt heterolitice; compușii organo-metalici sunt sensibili față de reactanții electrofili.

1. *Descompunerea termică.* Compușii organo-metalici covalenți volatili, ca aceia ai staniului, plumbului și mercurului, dau prin descompunere termică radicali liberi, cel mai bine în fază gazoasă, la 400–600° (p. 373). Compușii ionici se descompun la temperatură mai joasă, printr-un mecanism heterolitic. Etil-sodiul se descompune încet la temperatura camerei și repede la 100° în etenă și hidrură de sodiu. Reacția efectivă este eliminarea unui ion de hidrură din anionul etil:



Compușii organo-magnezieni se descompun în mod similar la cca. 200°.

2. *Reacții cu donori de protoni.* Toți compușii organo-metalici pierd metalul, când sunt tratați cu un acid suficient de tare și se transformă într-o hidrocarbură:

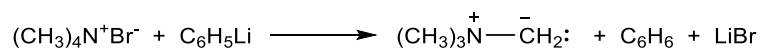


După cum se vede din diagrama de mai jos, numai alcanii sodați și litici extrag protoni din hidrocarburi de tipul difenilmetanului (v. și tabela p. 212). Cu apă, alcoolii, amoniac și amine reacționează și compușii magneziului, aluminiului și zincului. Din clasa aceasta de reacții face parte reacția Zerevitinov, utilizată pentru decelarea hidrogenului slab acid („activ“) din alcoolii, fenoli sau amine (p. 449 și 565). Compușii organo-metalici cu caracter covalent pronunțat (Hg, Pb) sunt descompuși numai de acizii tari.

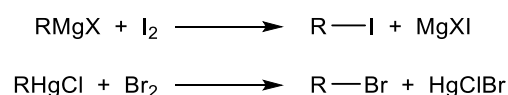
Reactivitatea relativă a câtorva compuși organo-metalici tipici

	RNa	RLi	RMgX	R ₂ Al	R ₂ Zn	R ₂ Hg	R ₄ Pb	R ₃ Sb
(C ₆ H ₅) ₂ CH	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
H ₂ O, NH ₃	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
HCl aq.	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
R ₂ CO	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
CO ₂	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____	_____

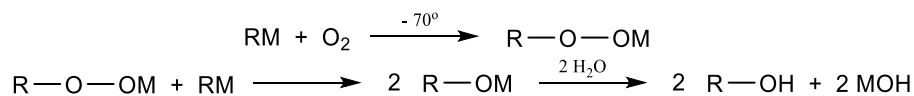
Compușii organo-litici extrag protoni și din alți compuși organici, de ex. din eteri (v. mai departe) și din ioni cuaternari de fosfoniu (v. p. 625) și de amoniu. În aceste reacții iau naștere *ilide* (G. Wittig), de ex.:



3. *Reacții cu elemente electronegative.* Compușii organo-metalici reacționează cu halogenii dând compuși halogenați:

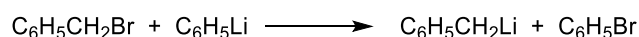


Compușii organo-litici și organo-magnezieni micști reacționează cu oxigenul dând întâi peroxizi metalici (care pot fi captați la -70° ; H. Hock, 1951), dar care trec la temperatura camerei în alcoxi:

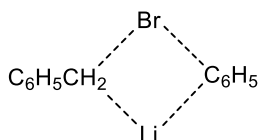


Reacția este utilizată pentru prepararea de alcooli.

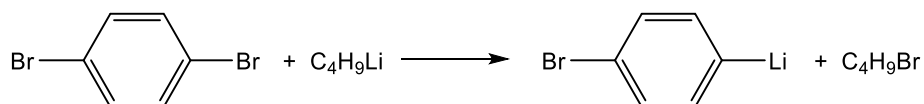
4. *Reacția de schimb metal-halogen.* Compușii organo-litici schimbă metalul cu halogenul din feluriți compuși halogenați (H. Gilman; G. Wittig, 1938), de ex.:



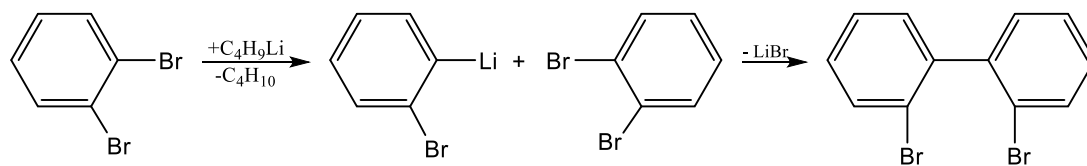
Reacția decurge repede, probabil printr-o stare de tranziție de patru centre ciclică, posibilă datorită participării a două perechi de electroni ai bromului:



Reacția are unele aplicații. Astfel *p*-dibrombenzenul, care nu reacționează decât foarte greu cu litiu metalic, schimbă bromul cu randament mare (90%), la tratare cu *n*-butil-litiu în soluție eterică:

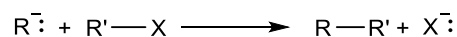


La fel reacționează și *o*-dibrombenzenul. Dacă însă se lucrează în soluție de tetrahidrofuran la -78° , are loc o reacție Wurtz-Fittig și se formează 2,2'-dibrombifenilul:

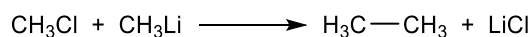


2,2'-Dibrombifenilul, astfel obținut, este utilizat în sinteze. El poate fi transformat de ex. într-un compus dilitic, la tratare cu *n*-butil-litiu (în timp ce diiod-derivatul corespunzător reacționează chiar cu litiu metalic).

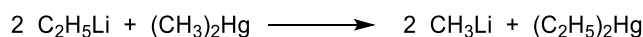
Influența atât de remarcabilă a dizolvanului tetrahidrofuran asupra mersului reacției, pe care o dirijează spre o reacție Wurtz-Fittig, se explică prin favorizarea ionizării compusului organo-litic. Reacția Wurtz-Fittig are un mecanism ionic (v. p. 329):



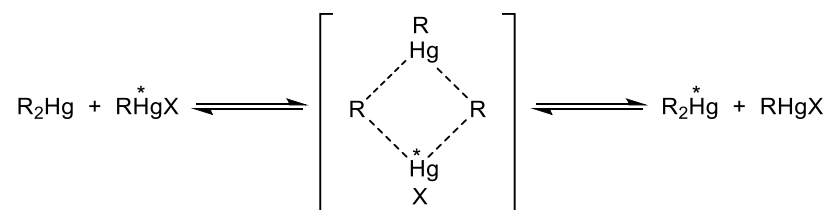
Compușii litici nu reacționează în modul acesta când sunt preparați în soluție benzenică sau eterică; în tetrahidrofuran chiar metil-litiul, unul dintre compușii mai puțin reactivi ai litiului, reacționează repede la 0°, cu clormetanul din care se prepară (H. Gilman, 1957).



5. *Reacția de transmetalare.* Analoge schimburilor metal-halogen sunt schimburile metal-metal, de ex.:

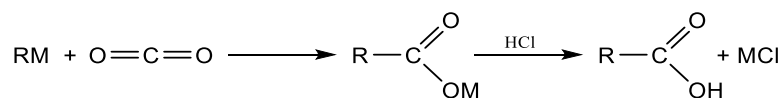


Moleculele compușilor organo-mercurici schimbă între ele metalul, după cum se constată prin marcarea izotopică; când alchilii, R, conțin carbon asimetric la centrul de reacție, se păstrează configurația sterică (mecanism SE2, atac prin față; v. p. 196). Reacțiile de schimb de acest fel nu decurg deci prin ionizare ci probabil printr-o stare de tranziție de patru centre ciclică (O. A. Reutov, 1961), de ex.:

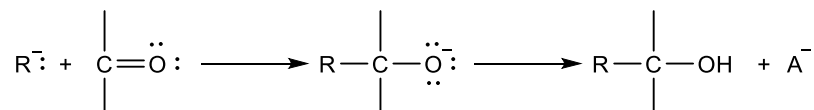


Despre reacții de schimb metal-hidrogen (reacții de metalare) v. pagina 646.

6. *Reacția de carboxilare.* Una din metodele fundamentale pentru obținerea acizilor carboxilici este reacția unui compus organo-metalic (Na, Li, Mg), cu bioxid de carbon:



7. *Adiții la grupa carbonil și la grupe similare.* Compușii organo-metalici reacționează cu legăturile C=O (din aldehide, cetone, cloruri acide, esteri), C=N, C≡N, C=S, N=O etc., prin atac nucleofil la atomul de carbon (sau la atomul de azot al grupei NO). Toate aceste adiții se pot formula ca reacțiile unor carbanioni:



Reacțiile de acest tip pot fi socotite printre cele mai importante ale chimiei sintetice.

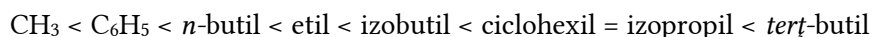
8. *Adiții la legături C=C.* Dubla legătură din alchenele simple este, în general, puțin sensibilă la atacul reactanților nucleofili. De aceea, alchenele nu reacționează decât cu compușii organo-litici și organo-sodici cei mai reactivi. Dienele conjugate reacționează mai ușor cu compușii organo-metalici. Câteva exemple vor fi prezentate mai departe.

2. COMPUȘI ORGANICI AI METALELOR ALCALINE

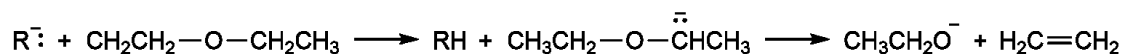
Compuși organici ai litiului. Compușii organo-litici sunt mai puțin reactivi decât compușii celorlalte metale alcaline, ei întrec însă puțin în reactivitate compușii organo-magnezieni; cu aceștia se aseamănă și prin una din metodele lor de preparare, direct dintr-un compus halogenat și metal. Soluțiile astfel obținute conțin firește și halogenură de litiu. Compuși organo-litici liberi de săruri se prepară dintr-un compus organo-mercuric și litiu metalic (v. p. 637).

Metil-litiul și etil-litiul sunt substanțe solide (ultimul are p.t. 95°); *n*-propil- și *n*-butil-litiul sunt lichide care pot fi distilate la 80–100°, în vid. La temperatură mai înaltă se descompun. În contact cu aerul se aprind.

Metil-litiul și fenil-litiul se prepară de obicei în eter, pe care practic nu îl descompun. *n*-Butil-litiul se prepară în pentan sau benzen, uneori și în eter; ultimul este însă descompus încet. *tert*-Butil-litiul descompune eterul în câteva minute. Tetrahidrofuranul este descompus mai repede decât eterul etilic. Reactivitatea față de eterul etilic a compușilor organo-litici, care oglindește și pe aceea față de alți reactivi, variază în ordinea:



Reacția eterului cu compușii organo-litici și organo-sodici constă în extragerea unui proton de către carbanion, urmată de fragmentarea spontană a noului anion:



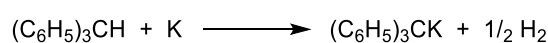
Compuși organici ai sodiului și potasiului. *Metil-sodiul* și *etil-sodiul* se prepară din compușii organo-mercurici și metal. Ambii sunt pulberi incolore ce se descompun la încălzire fără să se topească (v. mai sus); nu se dizolvă în hidrocarburi saturate, singurii dizolvanți cu care nu reacționează (eterul este descompus imediat). Din cauza incomodității acestei metode de preparare și a reactivității lor excesive față de apă și aer, cu care reacționează violent aprinzându-se, alcanii sodați și potasici nu sunt decât puțin utilizați.

Izoamil-sodiul și *fenil-sodiul*, care se pot obține și direct din derivații clorurați respectivi și metal în soluție de hidrocarburi saturate, sunt întrebuințați mai des în sinteze. La prepararea izoamil-sodiului prin metoda indicată se formează, pe lângă $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$, și un compus disodat, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Na}_2$, căci prin introducerea de CO_2 se obține, alături de acidul izocapronic, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, și acidul izobutilmalonic, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{COOH})_2$.

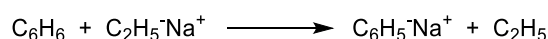
Fenilmetanii sodați diferă de alcanii sodați, prin culoarea lor roșie intensă și prin reactivitatea lor mai mică. Ei sunt solubili în eter pe care nu îl descompun (cu excepția benzil-sodiului care îl descompune foarte încet). *Benzil-sodiul*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$, obținut din dibenzil-mercur și sodiu, este o pulbere cristalină, intens roșie, sensibilă la aer, insolubilă în benzen și hexan.

Trifenilmetil-sodiul, $(C_6H_5)_3CNa$, se obține prin tratarea radicalului trifenil-metil cu sodiu metalic (p. 386) sau direct din trifenilclorometan și amalgam de sodiu (W. Schlenk, 1914). Soluțiile eterice, colorate, ale fenilmetanilor sodați conduc curentul electric. Conductibilitatea acestor soluții eterice este joasă; din cauza constantei dielectrice mici a dizolvanului ($\epsilon = 4$ la 20°), proporția de perechi de ioni este mare. În soluție de amoniac lichid ($\epsilon = 22$ la -33°) conductibilitatea însă este cea normală a unui electrolit 1 : 1. Despre cauza stabilității remarcabile a anionilor din metanii sodați s-a vorbit mai înainte.

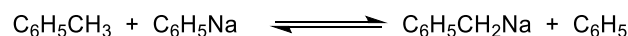
Reacții de metalare. Numai puține hidrocarburi au hidrogen destul de acid pentru a putea fi substituit direct cu metale alcaline. Printre acestea se numără: acetilenele, ciclopentadiena, indenul, fluorenil și trifenilmetanul:



Un număr mare de hidrocarburi pot suferi reacția de *metalare* descrisă mai sus, adică un transfer de protoni între o hidrocarbură ca donor și carbanionul unui compus organo-metalic (de obicei organo-sodic sau organo-litic) ca acceptor. Primul exemplu observat este obținerea fenil-sodiului din benzen și etil-sodiu (P. Șorighin, 1908):



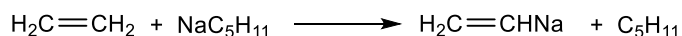
Transferul de protoni are loc firește de la un acid mai tare la baza conjugată a unui acid mai slab (acidul tare deplasând pe cel slab), până la stabilirea unui echilibru, de ex.:



(Pentru a obține benzil-sodiu se tratează clorbenzen cu sodiu metalic pulverizat în toluen și se încălzește soluția la fierbere; randament 95—99%.)

Hidrocarburile se pot astfel orândui într-o serie în care fiecare termen dislocuiește pe cel precedent din combinația sa cu sodiul, adică este un acid mai tare decât el (v. o asemenea serie, p. 212).

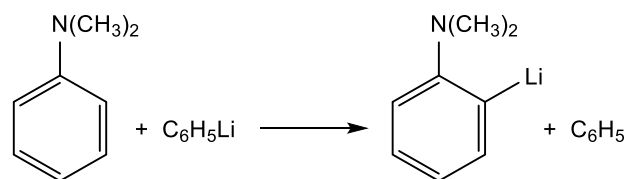
În reacții de metalare se folosesc, de obicei, izoamil-sodiu, fenil-litiul sau *n*-butil-litiul. La metalarea benzenului cu amil-sodiu se formează, pe lângă fenil-monosodiu, menționat mai sus, și fenilen-disodiu (amestec de izomeri *meta* și *para*). Etena poate fi de asemenea metalată cu amil-sodiu:



Vinil-sodiul astfel obținut reacționează cu CO_2 dând acid acrilic, $CH_2=CH-COOH$. Vinil-sodiul transferă metalul său încet benzenului și repede toluenului și fluorenilui.

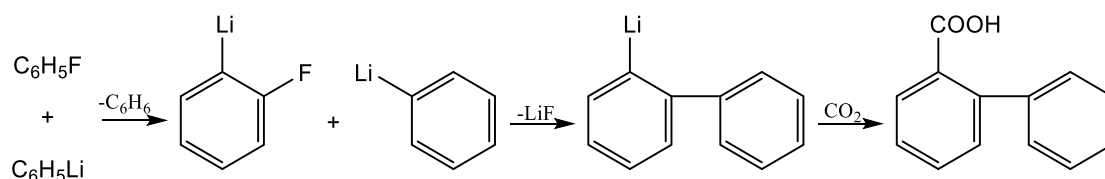
Nu numai hidrocarburile, dar și mulți alți compuși aromatici și heterociclici pot fi metalați, în special cu compuși organo-litici. Grupele atrăgătoare de electroni (cu efect $-I$), ca $N(CH_3)_2 <$

$\text{OCH}_3 < \text{F}$, activează (acidifică) hidrogenul *din poziția orto*:

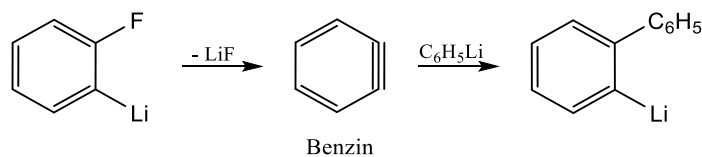


Toluenul nu reacționează în modul acesta la nucleul aromatic (grupa CH_3 are un efect $+I$).

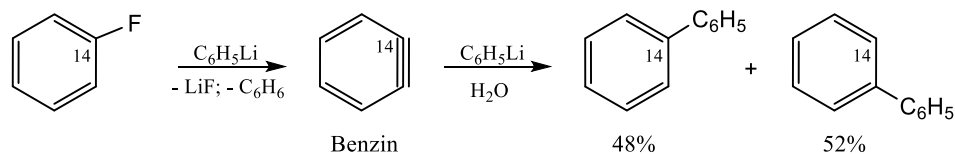
Fluorbenzenul se comportă în mod puțin diferit, dând un compus litic al bifenilului (G. Wittig, 1940). Reacția a fost formulată întâi:



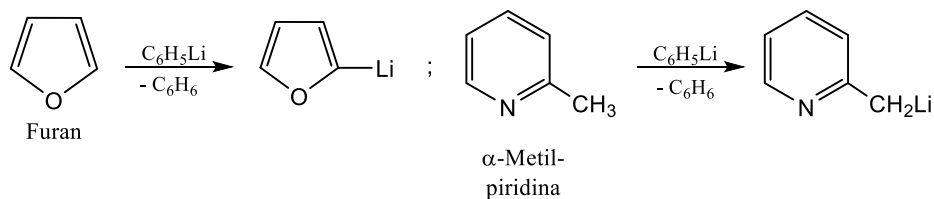
dar ea decurge *printr-un intermediar neobișnuit, dehidrobenzenul sau benzinul* (G. Wittig, 1942) (v. vol. II):



Apariția dehidrobenzenului ca intermediar cu viață scurtă a fost dovedită prin marcarea cu ^{14}C ; se obține bifenil marcat izotopic, în proporție practic egală, în două poziții vecine (J. D. Roberts, 1955):

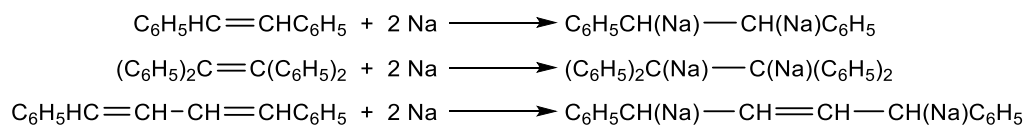


Mulți compuși heterociclici se metalează la fel ca cei aromatici:



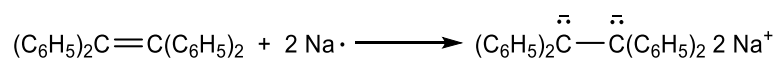
Adiții de metale alcaline la dubla legătură. 1. Adiția la stilben și tetrafeniletină. Alchenele simple *nu* adăuionează sodiu metallic; cele capabile să dea anioni fenilmetanici stabilizați prin

conjugare reacționează însă cu pulbere de sodiu, în eter uscat (W. Schlenk, 1928):

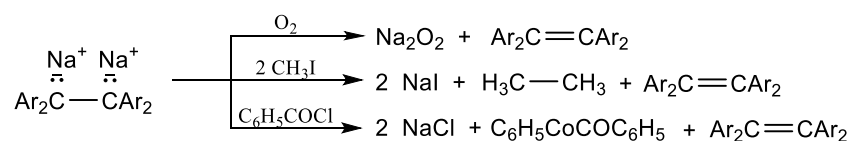


Ca și fenilalcanii sodați, compușii aceștia sunt colorați roșu până la violet și sunt solubili în eter, pe care nu îl descompun.

Reacția constă într-un transfer de electroni de la metal la hidrocarbură, așa că formularea corectă a compușilor sodați de acest tip este:

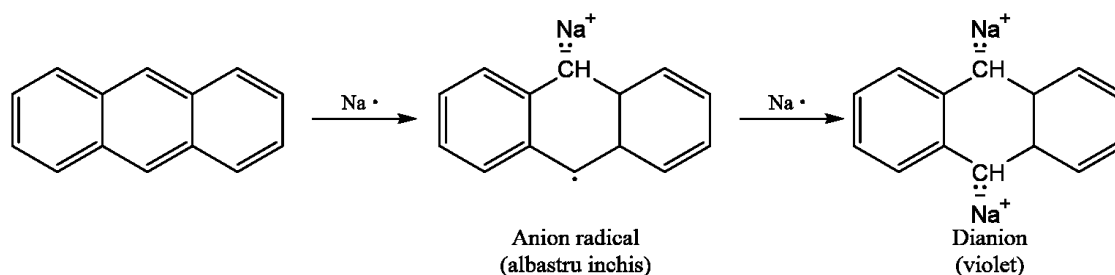


Dianionul provenit din tetrafeniletină cedează ușor doi electroni, transformând molecula O_2 în ionul de peroxid, O_2^{2-} . Compușii halogenați ca CH_3I și $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ sunt transformați în radicali liberi, care se dimerizează ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$):



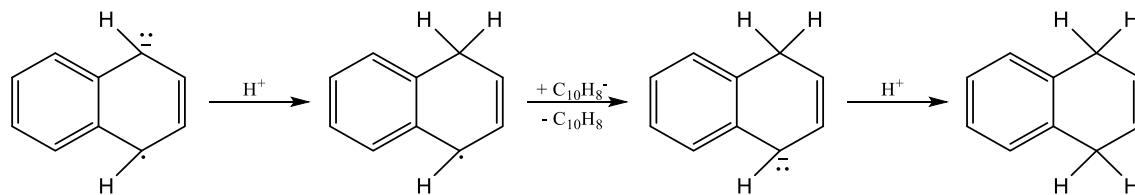
Cu apa și bioxidul de carbon, tetrafeniletina sodată reacționează însă normal, dând tetrafeniletanul, respectiv acidul tetrafenilsuccinic.

2. *Adiții la hidrocarburi aromatice polinucleare.* Antracenu (în eter etilic) adăunează consecutiv doi atomi de sodiu; se formează întâi un anion-radical, apoi un dianion:

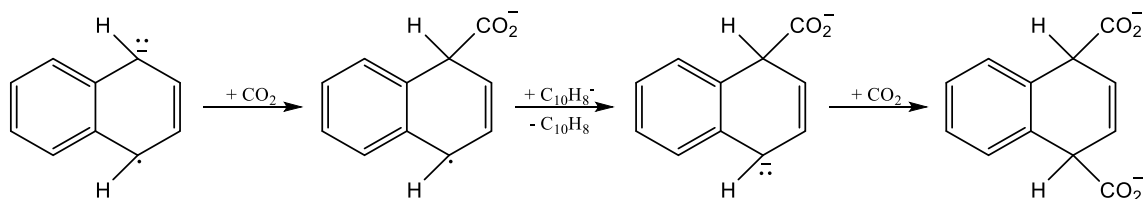


Adițiile de acest fel au loc mult mai ușor în dimetil-eter (incomod din cauza punctului de fierbere scăzut), în tetrahidrofuran și, cel mai bine, în glicol-dimetil-eter. Acești dizolvanți solvatează mai puternic cationii decât dietil-eterul (v. mai sus). În asemenea dizolvanți, naftalina, spre deosebire de antracenu, formează numai un anion-radical. (În amoniac lichid se obține însă un dianion al naftalinei.)

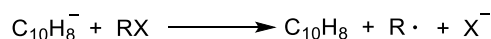
Anion-radicalul naftalinei (naftalina monosodată, $C_{10}H_8^- Na^+$) dă cu donori de protoni (apă, alcooli etc.) dihidronaftalină și naftalină:



În mod similar, anion-radicalul naftalinei dă cu bioxid de carbon acidul 1,4-naftalin-dicarboxilic (alături de izomerul 1,2):

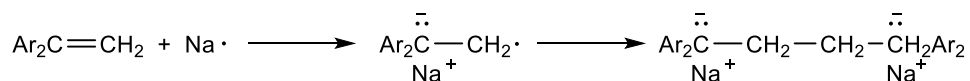


Soluțiile de naftalină sodată în glicol-dimetil-eter sunt colorate verde închis și conduc bine curentul electric. Ele sunt paramagnetice și foarte reactive, cedând ușor electroni (au deci acțiune reducătoare). Cu compuși halogenați organici, chiar cu compuși fluorurați, naftalina sodată reacționează cantitativ, formând ioni de halogen și radicali liberi (care se stabilizează reacționând între ei sau cu dizolvantul) (E. Warhurst, 1955):



Se pot obține, în concentrație mică, chiar soluții ale benzenului, toluenului și xilenilor sodați, în glicol-dimetil-eter, dar acești compuși nu sunt stabili decât la -80° .

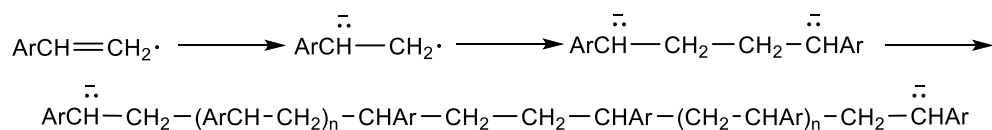
3. *Adiția dimerizantă a metalelor alcaline.* 1,1-Difeniletena adăunează, ca și naftalina, un singur electron, însă anion-radicalul, nefiind stabilizat prin conjugare, se dimerizează imediat dând un dianion ($Ar = C_6H_5$) (W. Schlenk, 1928):



4. *Polimerizarea macromoleculară anionică.* Unul din primele procedee pentru obținerea cauciucului sintetic folosea drept catalizator sodiul metalic. Discuții duse în anii 1921–1930 nu au reușit să lămurească problema dacă prima treaptă a procesului comportă transferul unui electron, spre a da un anion-radical (W. Schlenk) sau a doi electroni spre a forma un dianion (K. Ziegler). Prima ipoteză s-a dovedit a corespunde adevărului.

Naftalina sodată transferă stirenului un electron, transformându-l într-un anion-radical, care se dimerizează repede. Totodată culoarea verde a naftalin-sodiului virează în culoarea roșie a

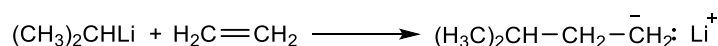
dianionului. Dianionul format adăunează molecule de stiren, la ambele margini, dând un dianion macromolecular (M. Szwarc, 1956) ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$):



Când tot stirenul este consumat, starea de dianion nu încetează de a exista (căci nu pot avea loc reacții de întrerupere, ca la polimerizarea radicalică). Bloc-polimerul format rămâne roșu (în absența aerului) și este de fapt un „polimer viu”. Dacă se adaugă stiren, polimerizarea reîncepe la ambele margini ale catenei macromoleculare; la fel dacă se adaugă un alt monomer polimerizabil, de ex. izopren. Când și acesta este consumat, polimerizarea poate fi reluată cu stiren etc.

Un procedeu modern de polimerizare stereospecifică a izoprenului cu litiu metallic, dând un *cis*-cauciuc mult asemănător cauciucului natural, are poate un mecanism similar.

5. *Adiția compușilor organo-litici și organo-sodici la alchene.* Numeroși compuși ai litiului, sodiului, potasiului și chiar ai magneziului (îndeosebi ai alchililor secundari și terțiari, mai reactivi) au fost propuși drept catalizatori de polimerizare ai alchenelor. În prima etapă ei se adăunează la legătura dublă alchenică, dând produși de adiție care uneori pot fi izolați, de ex.:



În cazul de față reacția se oprește în acest stadiu, pentru că anionul primar care a luat naștere fiind mai stabil decât anionii secundari și terțiari, nu adăunează o nouă moleculă de etenă (P. D. Bartlett, 1953). Cu alte alchene însă sau cu alți compuși organo-metalici, adiția de alchene se continuă până la formarea de polimeri cu grade de polimerizare mijlocii, uneori chiar până la polimeri macromoleculari. Butil-litiul inițiază polimerizarea stereospecifică a butadienei și a izo- prenelui ducând la *cis*-cauciuc (A. V. Tobolsky, 1957). Mecanismul acestor catalize este pur anionic, fiind diferit de al reacțiilor cu promotori de alchili-aluminiu sau amil-sodiu și tetraclorură de titan (p. 200).

Un amestec de izoamil-sodiu (obținut din clorură de izoamil și pulbere de sodiu în benzină) cu eter izopropilic este un bun promotor pentru polimerizarea butadienei și izoprenului („catalizator alfin”). Componenta activă este alil-sodiul care se formează, alături de izopropoxidul de sodiu, prin descompunerea eterului (A. A. Morton, 1947).

3. COMPUȘI ORGANO-MAGNEZIENI

Compușii organici ai magneziului se împart în: *compuși organo-magnezieni micști* sau *reactivi Grignard*, RMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, nu însă F) și *compuși dialchil-* sau *diaril-magnezieni*, R_2Mg . Primii, mult mai importanți, se obțin ușor prin dizolvarea magneziului metallic în soluția compusului halogenat, RX , în eter etilic anhidru (iar în cazul compușilor halogenați mai puțin reactivi în tetrahidrofuran; v. mai sus). Pentru sinteze se utilizează direct aceste soluții; dacă se lucrează

repede, nu este necesară excluderea aerului, deși compușii magnezieni reacționează cu oxigenul.

Dialchil- și *diaril-magnezienii* se obțin din compușii mercurici, R_2Hg , prin încălzire cu magneziu metalic, sau din reactivi Grignard, în modul arătat mai departe. Proprietățile fizice indică caracter predominant ionic. Compușii aceștia se prezintă sub formă de pulberi albe, foarte reactive (autoinflamabile la aer), solubile în eteri, insolubile în hidrocarburi. *Dimetil-magneziul* sublimază greu, pe la 240° ; *dietil-magneziul* se descompune, la $175-200^\circ$, în hidrură de magneziu, MgH_2 , și etenă.

Structura reactivilor Grignard. În soluție eterică, compușii $RMgX$ sunt asociați. Măsurătorile ebulliometrice indică un grad de asociere de aproximativ doi $(RMgX)_2$ (Terentiev, 1926). Asocierea trebuie să fie însă slabă, căci în tetrahidrofuran, un dizolvant cu putere de solvatare, deci de separare a ionilor, mai mare, reactivul Grignard este neasociat (Ashby, Becker, 1963).

Prin evaporarea soluțiilor eterice, în absența aerului și a umezelii, se obțin cristale cu formula generală $RMgX \cdot 2(C_2H_5)_2O$ (Celințev, 1929). Cele două molecule de eter sunt legate puternic, neputând fi îndepărtate decât la temperatură ridicată și presiune joasă. Eliminarea eterului distruge cristalul.

Structura cristalină a dieteratului bromurii de fenil-magneziu a fost determinată prin metoda difracției razelor X (Rundle, 1963). În cristalul acestui compus, un atom Mg este înconjurat tetraedric de Br, C_6H_5 și de cei doi atomi O ai moleculelor de eter (distanța MgC fiind $2,2 \text{ \AA}$, $MgBr$ $2,4 \text{ \AA}$ și MgO $2,0 \text{ \AA}$). Aceste rezultate confirmă deci formula clasică $RMgBr \cdot 2OEt_2$, pentru compușii Grignard în stare solidă.

Se pune întrebarea ce structură au reactivii Grignard în soluție. Discuțiile în jurul acestei probleme pornesc de la observația că dioxanul precipită din soluțiile eterice obișnuite ale reactivilor Grignard numai halogenură de magneziu, MgX_2 , în timp ce în soluție rămâne dialchil-magneziul, MgR_2 , care poate fi izolat prin evaporare (Schlenk, 1929). S-a conchis de aici că în soluție se stabilește echilibrul:

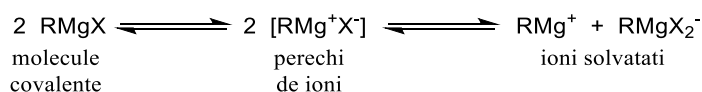


Existența unui asemenea echilibru a fost contestată pe baza faptului că dizolvând în eter cantități echimoleculare de $(C_2H_5)_2Mg$ și $^{28}MgBr_2$, și precipitând apoi bromura de magneziu cu dioxan, toată radioactivitatea se regăsește în precipitat (Dessy, 1958). Din această experiență s-a tras concluzia că nu are loc un transfer de alchil R de la un atom de magneziu la altul și că structura compușilor Grignard este $R_2Mg \cdot MgX_2 \cdot 4Et_2O$.

Faptele experimentale concordă însă mai bine cu următoarea interpretare: *a.* specia predominantă din soluție este $RMgX$ (adică echilibrul formulat mai sus este mult deplasat spre stînga); *b.* echilibrul se stabilește încet (R se transferă cu viteză mică de la un atom de magneziu la altul). Într-adevăr, dacă se cristalizează fracționat reactivul Grignard C_2H_5MgCl din tetrahidrofuran, se separă cantitativ Et_2Mg și $EtMg_2Cl_2$ (ultima provenită din $MgCl_2 + EtMgCl$). Deci, în soluțiile Grignard, *are loc un transfer* de alchil (Ashby și Becker, 1963; susținut și de date mai noi, T. Holm, 1966). Sunt și alte indicii că echilibrul se deplasează spre dreapta *încet*, în cursul precipitării cu dioxan: dacă precipitarea cu dioxan, a reactivului Grignard C_2H_5MgBr , are loc repede, soluția conține numai 55–60% $MgEt_2$; dacă precipitarea se efectuează în curs de trei zile, soluția conține 93–97% din $MgEt_2$ prezent (Kullman, 1950). În sfârșit s-a stabilit că reactivii Grignard $RMgX$ ($R = C_2H_5, n-C_3H_7$ și $i-C_3H_7$; $X = Cl, Br, I$) se comportă *chimic diferit* de compușii dialchil-magnezieni, R_2Mg , corespunzători (R și X fiind aceiași) (H. S. Mosher, 1962). Structura clasică $RMgX$ este deci bine fundată experimental și în cazul soluțiilor.

În legătură cu caracterul ionic sau covalent al legăturii CMg este semnificativ faptul că soluțiile eterice ale compușilor organo-magnezieni micști conduc curentul electric. La trecerea unui faraday se depune un echivalent de Mg la catod și se transportă un mol de MgX_2 la anod. La anod se pun în libertate radicali liberi alchil sau aril, care se transformă în produșii lor normali de stabilizare (de ex. din $C_2H_5\cdot$ rezultă C_2H_4, C_2H_6 și C_4H_{10}). Dacă se utilizează anodi de zinc sau de plumb, aceștia reacționează cu radicalii liberi, dând ZnR_2 sau PbR_4 (Evans, 1934).

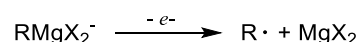
Rezultă din aceste fapte că soluțiile compușilor organo-magnezieni micști sunt ionizate, dar nu în mod simplu. Pornind de la premisa plauzibilă că legătura MgX este mai ionizabilă decât legătura MgR, este posibil ca în soluție să se stabilească un echilibru ionic de tipul următor:



În acest caz, în concordanță cu experiența, procesul la catod va fi:

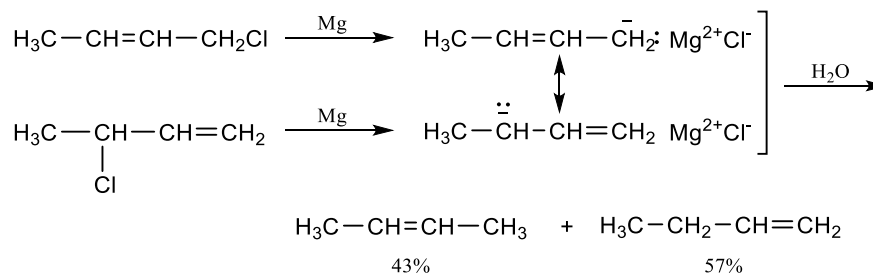


iar la anod:



Legătura MgC este mai ionică decât legătura LiC, căci compușii Grignard preparați din halogenuri de alchil optice active sunt inactivi. Fixarea puternică a două molecule de eter pledează pentru prezența unei sarcini ionice la magneziu (compușii covalenți ca ZnR₂ sau PbR₄ nu sunt solvatați în soluție eterică). Dacă admitem că un reactiv Grignard este compus din ioni RMg⁺X⁻, mai sunt necesare tocmai două molecule de eter, R₂O, pentru a realiza un octet de electroni în jurul magneziului. Din cauza constantei dielectrice mici a mediului, ionii rămân în marea lor majoritate alipiți, sub formă de perechi de ioni, solvatați la magneziu.

Dacă este discutabil caracterul ionic al legăturii MgC în cazul alchililor și arililor simpli, orice îndoială dispore la magnezienii alilici. Următoarele două cloruri de alil izomere dau desigur magnezieni identici, căci prin descompunerea cu apă se obține din ambii același amestec de butene:



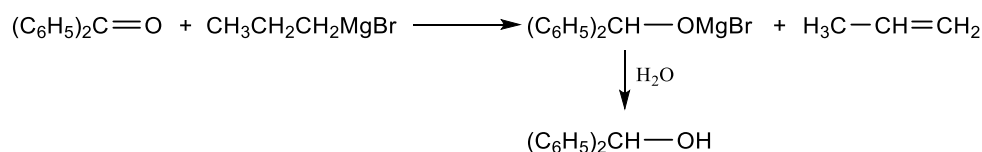
Spectrele de rezonanță magnetică nucleară ale soluțiilor de magnezieni obținuți din cele două cloruri de butenil de mai sus sunt identice, ceea ce indică o rapidă transformare reciprocă (J. D. Roberts).

Proprietăți chimice. Datorită ușurinței cu care se obțin și a reactivității lor moderate, compușii organo-magnezieni sunt, dintre toți compușii organo-metalici, cei mai utilizați în sinteze. Sunt cunoscute reacțiile compușilor organo-magnezieni cu donori de protoni, care duc la hidrocarburi (v. mai sus) și cu halogenurile celor mai variate elemente, prin care se leagă resturi organice de atomii acestor elemente (p. 469). Compușii organo-magnezieni nu reacționează cu compușii halogenați organici, cu excepția halogenurilor de alil și benzil (p. 239) și cu α-halogeno-eterii, care conțin halogen foarte reactiv.

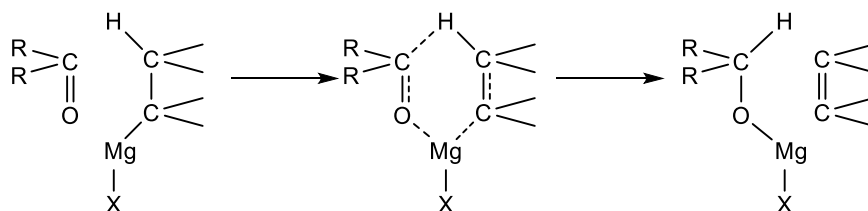
Importante sunt, de asemenea, reacțiile de adiție ale compușilor organo-magnezieni la aldehide, cetone, esteri, epoxizi, nitrili, bioxid de carbon etc. prin care se obțin alcooli (p. 324, 379), cetone și acizi carboxilici.

Anomalii în reacțiile compușilor organo-magnezieni cu aldehidele și cetonele. În afară de adiția normală, ducând (după descompunere cu apă) la alcooli, se produc adesea două reacții secundare, putând lua locul reacției principale: *reduceri și enolizări.*

O reducere are loc de ex. în reacția dintre benzofenonă și bromură de *n*-propil-magneziu:

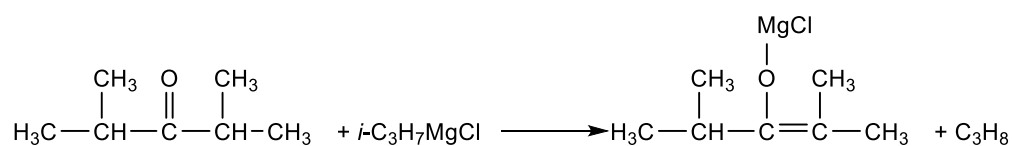


Reducerea este favorizată atunci când hidrogenul din poziția β în compusul organo-magnezian este secundar și, mai mult, când este terțiar. În reacția benzofenonei cu diferiți compuși RMgX , reducerea are loc în proporție de 2% când R este C_2H_5 , de 13% când R este *i*- C_3H_7 , de 58% când R este *n*- C_3H_7 sau *n*- C_4H_9 , de 91% când este $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$ și de 94% când R este ciclopentil (M. S. Kharasch, 1936). În cursul reacției are loc transferul unui ion de hidură din poziția β a compusului magnezian la cetonă, printr-o stare de tranziție ciclică (F. C. Whitmore, 1950):

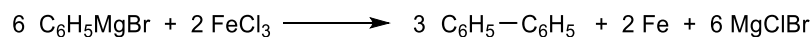


Compușii organo-litici nu reduc cetonele în modul acesta.

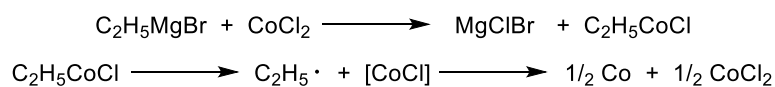
Enolizarea se produce în cetonele împiedicate steric sau atunci când radicalul R din magnezian este voluminos; cu diizopropil-cetonă și clorură de izopropil-magneziu are loc 30% enolizare, 70% reducere și 0% adiție (H. S. Mosher, 1962):



Descompuneri catalizate de halogenuri de Fe, Co, Ni. Bromura de fenil-magneziu dă, în soluție eterică, cu clorură ferică anhidră, bifenil și fer metalic (G. Champetier, 1930):

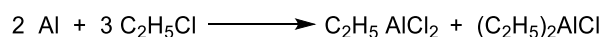


Mai reactivă este clorura cobaltoasă care dă, cu bromura de etil-magneziu, pe lângă cobalt metalic piroforic, produșii de stabilizare ai radicalului etil (etan, etenă, butan) (M. S. Kharasch, 1941):

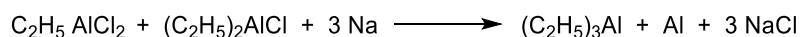


4. COMPUȘI ORGANICI AI ALUMINIULUI

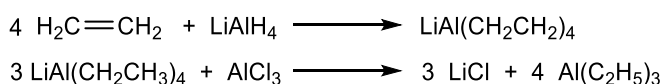
Reacția foarte exotermă dintre aluminiul metalic și halogenurile de alchil, dizolvate în hidrocarburi saturate, duce la amestecuri de compuși organo-metalici micști, așa-numite sescvihalogenuri:



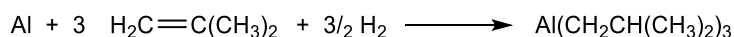
Compușii aceștia sunt, la temperatura camerei, lichide foarte sensibile la aer. Reducerea prin încălzire cu sodiu sau magneziu duce la trialchil-aluminiu (A. V. Grosse, 1940):



Se mai obțin compuși organo-aluminici din etenă și hidrură de litiu-aluminiu:



și prin încălzirea aluminiului metalic, cu o alchenă și hidrogen, sub presiune (K. Ziegler, 1957):



Trimetil-aluminiul (p.t. 15°; p.f. 125°) este un lichid, incolor și mobil la temperatura camerei, autoinflamabil în contact cu aerul, ca și ceilalți derivați organici ai aluminiului (inclusiv sescvihalogenurile). Greutatea moleculară măsurată crioscopic în benzen corespunde unui dimer, $(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$. În stare de vapori, între 100–160°, se stabilește un echilibru monomer-dimer. Căldura de disociere a dimerului este 20,2 kcal/mol.

Trietil-aluminiul (p.t. 52°; p.f. 186°) este, de asemenea, un dimer în soluție benzenică, dar acest compus este mai disociat în stare de vapori decât omologul inferior. *Tri-n-propil-aluminiul* este dimer în soluție benzenică, în timp ce *triizopropil-aluminiul* este monomer, grupele izopropil, prea voluminoase, împiedicând dimerizarea.

Structura moleculară a dimerului trimetil-aluminiului a fost stabilită prin analiză cristalografică cu raze X (E. R. Rundle, 1953). Atomii de aluminiu sunt uniți prin două grupe metil situate în același plan cu ei, celelalte patru grupe metil aflându-se într-un plan perpendicular. Fiecare atom de aluminiu este astfel înconjurat de un tetraedru (neregulat) de atomi de carbon (fig. 65). Prin această structură (întâlnită și la hidrurile de bor) se suplinește în parte, deficitul de electroni de la atomii de metal. Cei doi electroni ai grupei CH_3 unesc această grupă de cei doi atomi de aluminiu. În modul acesta ia naștere un orbital molecular care leagă trei atomi, dar este ocupat numai de doi electroni (fig. 66).

Legătura AlC are un caracter mai covalent decât MgC și LiC.

Din cauza deficienței de electroni de la metal, compușii organici ai aluminiului formează complecși stabili cu donori de electroni ca eterii, aminele și fosfinele:

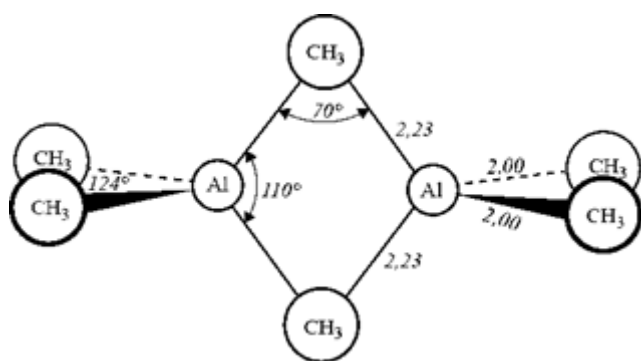
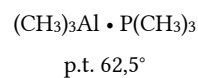
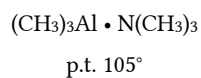
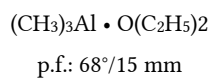
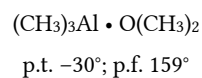


Fig. 65. Structura moleculară a dimerului trimetil-aluminiului.

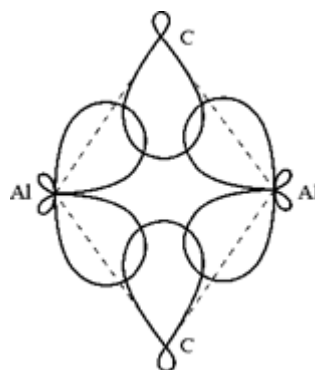
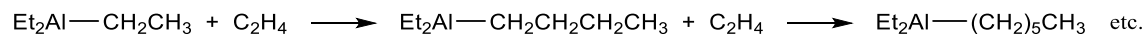
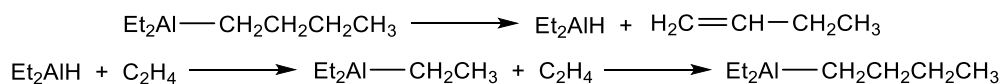


Fig. 66. Orbitali atomici în puntea dimerului trimetil-aluminiului.

Trimetil- și trietil-aluminiul adăunează, la $100-120^\circ$, etenă, sub presiune, probabil printr-un mecanism anionic („reacție de creștere“), dând, după descompunere cu donori de protoni, un amestec de alcani cu greutatea moleculară cca. 5000, o ceară dură:



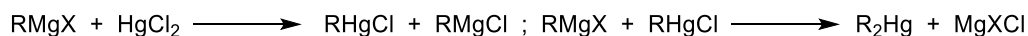
La 200° și 200° (sau la 100° în prezență de urme de nichel) reacția ia un curs diferit, obținându-se butenă-1 cu randament mare (K. Ziegler, 1952):



Compușii organici ai aluminiului prezintă importanță prin aceea că formează, împreună cu compuși ca TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_4 , $\text{VCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ etc. promotori pentru polimerizarea etenei, propenei și altor α -alchene, la presiune joasă (Ziegler, Natta, v. p. 276).

5. COMPUȘI ORGANICI AI MERCURULUI

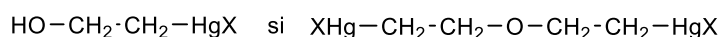
Metode de preparare. 1. Compușii dialchilici și diarilici simpli ai mercurului se obțin din halogenuri de alchil și amalgam de sodiu sau din compuși organo-magnezieni și clorură mercurică. Ultima dintre aceste reacții este metoda preparativă cea mai comodă:



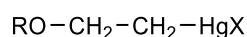
Compușii aril-mercurici se obțin și din diazo-derivați aromatici (v. p. 602).

În afară de aceste metode este caracteristică pentru acești compuși *mercurarea directă*, atât prin adiție cât și prin substituție.

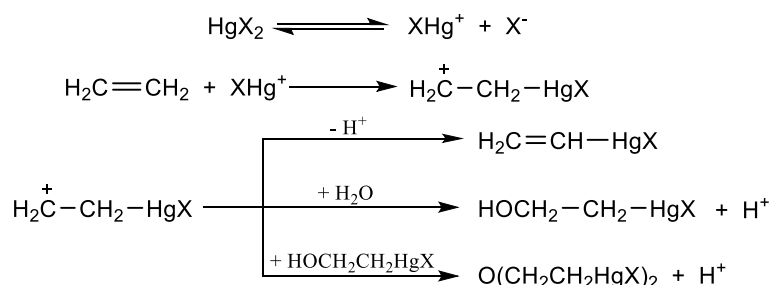
2. Etena, alchenele superioare și numeroși alți compuși organici nesaturați reacționează ușor cu săruri mercurice, cum sunt clorura, azotatul și acetatul. În soluție apoasă se adăunează grupele HO și HgX (X = Cl, ONO₂ sau OOCCH₃), obținându-se compuși de tipul:



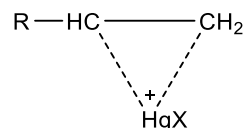
În soluție alcoolică se formează, în mod similar, eteri mercuriați:



În aceste reacții, mercurul se comportă ca un reactant electrofil:

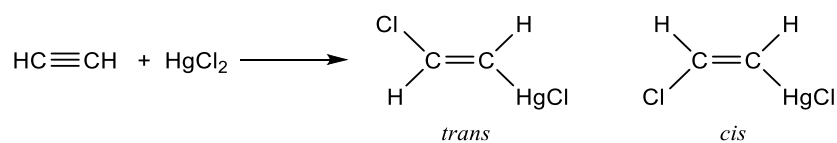


La omologii etenei, atomul de mercur se leagă întotdeauna la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen; este deci respectată regula lui Markovnikov. Cationul, formulat mai sus în formă deschisă, are probabil structura unui ion cu punte:



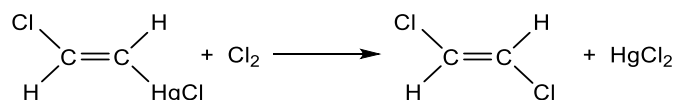
Sărurile de metoxietil-mercur, CH₃OCH₂CH₂HgX, obținute din etenă, oxid de mercur și un acid mineral, în soluție de metanol (Kharasch) sunt fungicide de mare eficacitate, servind pentru combaterea mării grâului, prin tratarea seminței. Compușul acesta se utilizează sub formă de fosfat, silicat sau acetilură.

3. Acetilena adăunează clorura mercurică, în soluție de acid clorhidric concentrat, dând *trans*-clor-clormercur-etena (p.t. 124°). Din acetilenă și vapori de clorură mercurică se formează izomerul *cis* (p.t. 79°) al aceluiași aduct (Nesmeianov și Friedlina, 1940):

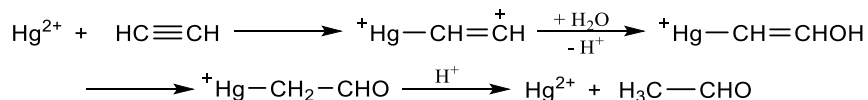


Tratați cu agenți care complexează cu mercurul, ca ionii de cianură și de iod, compușii aceștia regenerează acetilena. Restul de clormercur poate fi dezlocuit prin reactanți electrofilii, fiecare

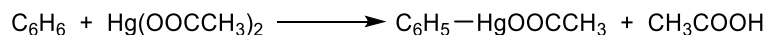
izomer păstrându-și configurația sterică, de ex. în cazul izomerului *trans*:



Sinteza acetaldehidei din acetilena și o soluție apoasă sulfurică de sulfat mercuric (p. 287) decurge, cu mare probabilitate, prin următoarele stadii:



4. *Mercurarea nucleului aromatic.* Încălzit cu săruri de mercur, deosebit de ușor cu acetat de mercur în soluție de acid acetic, benzenul trece în *acetat de mercur-benzen*. Reacția este mult accelerată de urme de acid tare (HClO_4):



La fel reacționează toluenul și ceilalți omologi ai benzenului, precum și alți compuși aromatici, cum sunt nitrobenzenul, fenolii etc. Acetatul de mercur-benzen tratat cu o soluție saturată de clorură de sodiu trece în *clorură de mercur-benzen*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$.

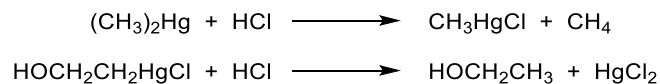
Mecanismul de reacție este ionic când se lucrează cu o sare de mercur ionizată, într-un acid mineral tare, și radicalic, când compusul mercuric nu este ionizat. Astfel, la mercurarea nitrobenzenului, în condiții ionice, predomină în produsul de reacție izomerul *meta*; în condiții homolitice, cei trei izomeri se obțin în proporții corespunzând aproape unei repartiții statistice (Westheimer):

Reactant:	Condiții:	<i>orto-para</i>	<i>meta</i>
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	în HClO_4 de 60% (23°)	11%	89%
$\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$	în $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ exces (130°)	57%	43%

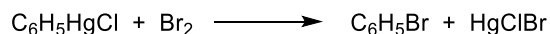
Repartiția statistică ar duce la un amestec de izomeri *orto :meta :para*, 40 : 40 : 20.

Proprietăți. Compușii organici ai mercurului, R_2Hg , au caracterul unor substanțe stabile neionice, după cum s-a arătat înainte. De asemenea, foarte stabili sunt compușii micști, RHgX .

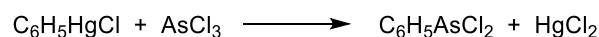
Deși se obțin atât de ușor, compușii organici ai mercurului au relativ puține utilizări în sinteze, din cauza reactivității lor reduse. Acești compuși sunt stabili față de apă, fiind descompuși numai de acizii tari, de ex.:



Compușii organo-mercurici nu reacționează cu cetonele și reacționează numai foarte greu cu clorurile acide. Reacționează însă ușor cu halogenii, de ex.:



și cu unele halogenuri anorganice:



Compușii organo-mercurici, în special alchil-mercurii volatili, ca de ex. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ etc., sunt excepțional de toxici.

6. COMPUȘI ORGANICI AI METALELOR TRANZIȚIONALE

Se disting două clase de compuși organici ai metalelor tranziționale, deosebite prin modul de legare al metalului: *a.* compuși prin legături obișnuite (legături σ) între metal și restul organic; *b.* compuși prin legături între metal și electronii π ai alchenelor sau arenelor. La formarea celor din urmă iau parte și orbitalii *d* ai metalului.

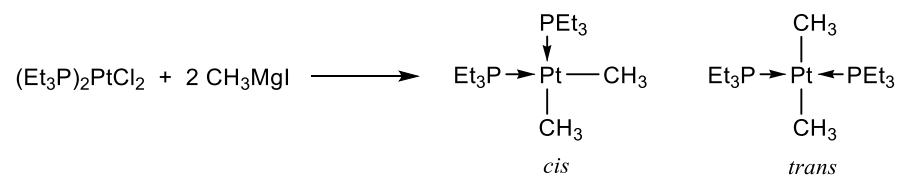
Zincul, cadmiul și mercurul, având orbitalii *d* complet ocupați cu electroni, nu dau combinații din categoria a doua; combinațiile normale, deosebit de stabile, ale acestor elemente, au fost tratate împreună cu combinațiile metalelor din grupele principale.

Combinații prin legături σ . Combinațiile din această clasă sunt, în general, nestabile și din această cauză sunt greu de obținut în stare pură. Importanța lor practică este redusă. Se menționează numai câteva exemple.

Tetrametil-titanul, $(\text{CH}_3)_4\text{Ti}$ a fost obținut în soluție eterică din CH_3Li și TiCl_4 , la -80° . Poate fi distilat în vid la -10° , dar se descompune la temperatura camerei. Reacționează cu apa dând metan și cu cetonele dând alcooli terțiari, nu reacționează cu CO_2 la -50° . Substanța a fost studiată mai ales pentru rolul pe care se presupune că îl joacă compușii organo-titanici în procedeul de polimerizare a etenei la presiune joasă. În același scop a fost preparat și CH_3TiCl_3 , la fel de nestabil. Ambele aceste substanțe catalizează polimerizarea etenei (v. și p. 277).

Dimetil-manganul, $(\text{CH}_3)_2\text{Mn}$, obținut din MnI_2 și CH_3Li în eter, este o pulbere galbenă, care explodează la lovire sau frecare și se descompune peste 80° . Este probabil un polimer $((\text{CH}_3)_2\text{Mn})_x$, cu grad de polimerizare mic, dar formează cu CH_3Li un complex, $[(\text{CH}_3)_3\text{Mn}] \text{Li}$, solubil în eter.

Platina formează numeroși compuși cu legături σ Pt-alchil sau Pt-aril, în care aceste legături sunt stabilizate prin complexare cu liganzi donori de electroni. Complecșii de Pt(II) au structură plan-pătratică. Pornind de la clorura de Pt(II) se obțin, cu trietil-fosfină, două dicloruri izomere *cis-trans*. Fiecare din ele reacționează cu iodură de metil-magneziu în eter dând *cis-*, respectiv *trans-bis*-(trietilfosfin)-dimetil-platină:

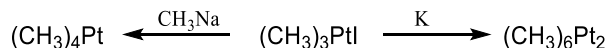


Prin adădire de Cl_2 acești doi complecși trec în complecși ai platinei(IV), cu structură octaedrică.

Prin tratare cu iodură de metil-magneziu, clorura de platină(IV) dă trimetil-iod-platină(IV):



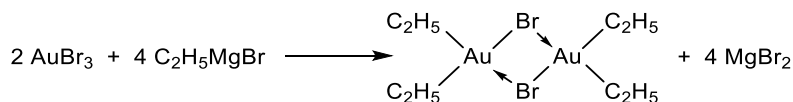
Atomul de iod din acest compus poate fi ușor înlocuit cu clor, sulfat, azotat sau hidroxil. Prin tratare cu metil-sodiu se obține *tetrametil-platina*, iar potasiul metallic, în benzen la fierbere, duce la *hexametil-di-platină*:



Analiza cristalografică cu raze X a arătat că trimetil-clor-platina este un *tetramer*, în care atomii Pt sunt uniți prin punți Cl, la fel ca în Al_2Cl_6 . De asemenea, tetrametil-platina este un tetramer, *cu atomii Pt legați prin punți CH₃, similare celor din (CH₃)₆Al₂*,

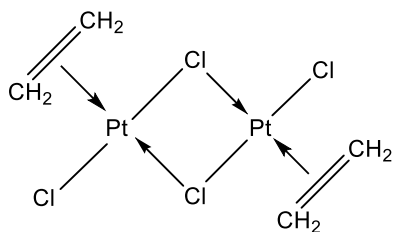
Metil-cuprul, CH_3Cu , se obține sub formă de solid galben, din CH_3Li și iodură cuproasă, la -15° . Se descompune, în eter la 35° , în cupru metallic, metan și etan (intermediar $\text{CH}_3\bullet$). *Fenil-cuprul*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cu}$ obținut în mod similar, este mai stabil, descompunându-se la 80° , în cupru și bifenil.

Se cunosc mai mulți *compuși alchilici ai aurului*, toți derivând de la Au(III) complexat. Un reprezentant caracteristic al acestei clase este *dietil-brom-aurul*:

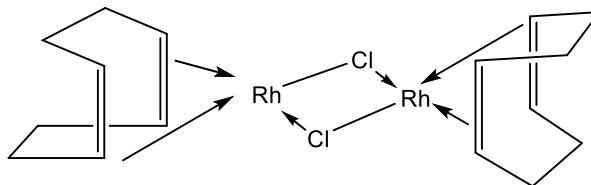


Complecși π ai metalelor tranziționale cu alchene. Deși unii reprezentanți ai acestei clase sunt cunoscuți de mult (v. sarea lui Zeise, p. 182), studiul lor sistematic a fost întreprins abia după descoperirea *ferocenului* și a compușilor înrudiți, remarcabili, prin structura lor bipiramidală și proprietăți neobișnuite (p. 318).

În complecșii de acest tip, dubla legătură a alchenei ocupă o poziție de coordonare a metalului, după cum se vede din următoarele exemple în care atomii de platină și rodiu sunt uniți și prin punți de clor:

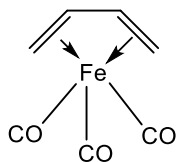


Complexul etenei cu clorura de platină
(sarea lui Zeise)

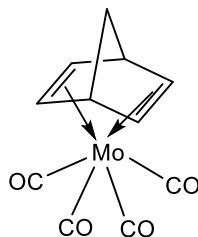


Complexul cicloocta-1,5-dienei
cu clorura de rodiu

Se cunosc de asemenea, în mare număr, complecși ai alchenelor cu carbonili metalici, în care fiecare dublă legătură deplasează o grupă CO de la metal:



Complex de butadiena
cu carbonil de fer



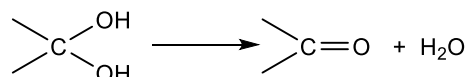
Complex de norbornadiena cu
carbonil de molibden

PARTEA III

**COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI BI-, TRI-
ȘI TETRAVALENTE**

I. COMBINAȚII CARBONILICE (ALDEHIDE ȘI CETONE)

Două grupe hidroxil, legate de același atom de carbon, formează o structură nestabilă¹. Moleculele cu o asemenea structură au tendința de a elimina apă și a da naștere unei grupe funcționale bivalente, *grupa carbonil*:

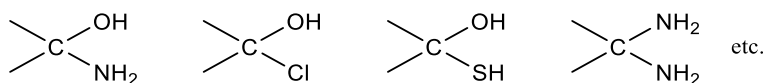


Combinațiile conținând grupe carbonil se împart în *aldehide* (de la alcool dehidrogenatus), cu această grupă legată de un radical organic și de un atom de hidrogen, și în *cetone* (numite după cel mai simplu reprezentant al seriei, acetona), în care grupa carbonil este legată de doi radicali organici:



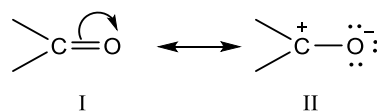
Numele aldehydelor se formează prin adăugarea sufixului *al*, la numele hidrocarbunii care alcătuiește scheletul moleculei. Numele cetonelor se formează, în mod asemănător, prin adăugarea sufixului *on*. Cetonele se denumesc și după cei doi radicali ai moleculei, de ex. etil-fenil-cetonă pentru $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4$.

¹ Nestabile sunt și structurile cu alte grupe funcționale monovalente, legate câte două de același atom de carbon, de ex.:



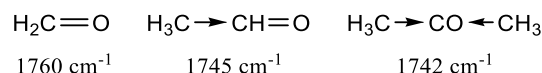
Prin eliminare de apă, acid clorhidric sau amoniac, se formează, din ele, grupele $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{S}$ și $\text{C} = \text{NH}$. Numai combinațiile cu doi atomi de halogen, legați de același atom de carbon, sunt stabile. Acestea au fost tratate împreună cu funcțiunile monovalente.

Structura grupei carbonil. După cum s-a arătat înainte (p. 52 și 198), comportarea chimică a compușilor carbonilici dovedește o deplasare de electroni, în sensul formulei II:

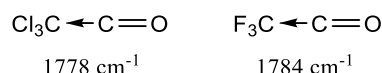


Existența unei asemenea deplasări de electroni reiese și din momentul electric al legăturii C = O, care este, în medie, 2,8 D (2,69 la acetaldehidă, 2,97 la acetona, 2,77 la metil-etil-cetona, 2,96 la ciclopentanona), în timp ce momentul electric al legăturii C—O simple, în eteri, este de numai 1,3 D. Dacă admitem că legătura o C—O din grupa carbonil are același moment electric ca legătura C—O din eteri (ceea ce nu poate fi decât aproximativ exact, fiindcă legătura C=O are o lungime de 1,21 Å, față de legătura C—O din alcooli de 1,43 Å), rezultă că legătura de electroni π ai grupei carbonil are un moment de cca. 1,5 D. Dacă deplasarea electromeră ar fi totală (formula II), momentul electric al acestei legături ar trebui să fie: $4,8 \cdot 10^{-10} \times 1,43 \cdot 10^{-8} = 6,8 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. x cm (v. p. 102). Acest calcul, deși aproximativ, arată că deplasarea reală a electronilor π în legătura CO este de numai $1,5 : 6,8 = 0,22$ din deplasarea totală până la limită a electronilor π .

Deplasarea mai mult sau mai puțin avansată a electronilor π , în sensul indicat prin formula II, se manifestă clar în *spectrele în infraroșu*. Spectrul compușilor carbonilici prezintă o bandă caracteristică în regiunea $1650 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, datorită unei vibrații de valență a legăturii C = O. Această *bandă carbonilică* servește pentru identificarea compușilor carbonilici (v. p. 99). La formaldehidă, banda carbonilică este situată la 1760 cm^{-1} ; prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe metil, banda carbonilică este deplasată spre frecvențe mai mici (măsurători în fază gazoasă):



Grupele metil, respingătoare de electroni, favorizează deplasările de electroni în sensul formulei II. Atomii de halogen, atrăgători de electroni, produc efectul invers, după cum reiese din următoarele date:



Clasificare. Vom împărți compușii carbonilici, spre a ușura descrierea lor, în trei clase: 1. *Compuși monocarbonilici saturați*, cuprinzând aldehidele și cetonele cu o singură grupă carbonil, legată de catene de carbon saturate sau aromatice, cele din urmă având un caracter chimic practic saturat. 2. *Compuși dicarbonilici și policarbonilici*, cuprinzând substanțele cu două sau mai multe grupe carbonil în moleculă. 3. *Compuși carbonilici nesaturați*, ale căror molecule conțin, alături de una sau mai multe grupe carbonil, și duble legături C=C, capabile de adiție.

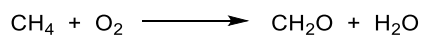
1. COMBINAȚII MONOCARBONILICE SATURATE

(ALDEHIDE ȘI CETONE SATURATE)

Metode de preparare. 1. *Oxidarea directă a hidrocarburilor* duce, în multe cazuri, la aldehide și la cetone.

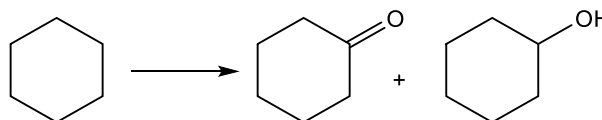
a. La arderea înceată a hidrocarburilor saturate aciclice, în special a alcanilor normali, în fază gazoasă, se formează intermediar aldehide, însă cu randament mic. O aplicație practică

interesantă a acestei reacții este oxidarea *metanului* cu aer, la 400–600°, în prezența unei cantități mici de oxid de azot, servind drept catalizator:



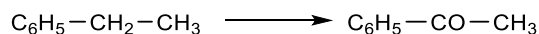
Procedeul se aplică industrial, pentru fabricarea formaldehidei.

b. Cicloalcanii, în fază lichidă, se oxidează cu aer, la cca. 100°, în prezență de săruri de metale tranziționale solubile în hidrocarburi, de ex. de săruri de cobalt sau mangan. Din ciclohexan se obține *ciclohexanonă* și ciclohexanol, în cantități aproximativ egale:

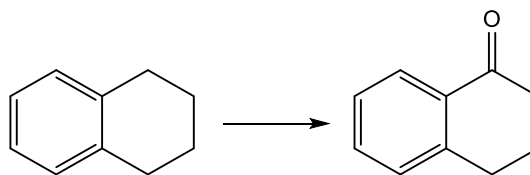


Intermediar, în această reacție, se formează hidroperoxizi. Se lucrează la o presiune de 5–6 at pentru a împiedica evaporarea hidrocarbunii.

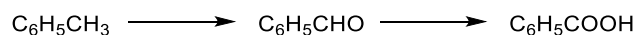
c. Prin aceeași metodă se pot oxida hidrocarburile aromatice cu catene laterale. Atacul se produce la atomul de carbon adiacent inelului benzenic și se obțin cetone. Din etilbenzen se obține astfel, industrial, acetofenonă:



Oxidată în mod similar, tetralina dă *α-tetralonă*:

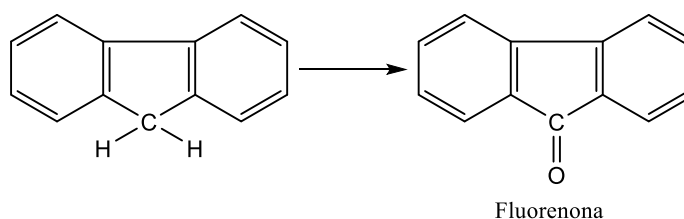


Metoda oxidării catalitice cu aer, în fază lichidă (sau în fază gazoasă cu catalizator de V_2O_5) dă rezultate mai puțin bune în cazul toluenului și al metil-benzenilor, fiindcă aldehidele formate se oxidează ușor, mai departe, până la acizi:

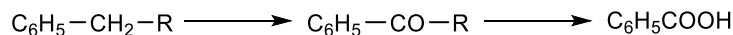


Se obțin de asemenea aldehyde aromatice prin oxidarea metil-benzenilor cu clorură de cromil, CrO_2Cl_2 (Étard, 1877).

d. Unele hidrocarburi, oxidate cu agenți oxidanți, dau cetone, de ex. tetralina dă tetralonă, iar fluorenil trece în *fluorenonă*, la încălzire cu trioxid de crom sau cu dicromat, în acid acetic:



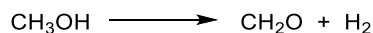
În oxidările cu agenți oxidanți, reacția trece ușor peste stadiul carbonilic și se obțin, prin ruperea catenei, acizi:



e. Alchenele dau, prin oxidare cu ozon și cu alți agenți oxidanți, aldehide sau cetone (v. p. 256).

2. *Dehidrogenarea alcoolilor* este una dintre metodele cele mai importante pentru obținerea aldehidelor (din alcooli primari) și a cetonelor (din alcooli secundari). Reacția aceasta se efectuează fie cu ajutorul agenților oxidanți puternici, cum este dicromatul de sodiu în soluție acidulată cu acid sulfuric, fie catalitic (p. 450).

Prin acest procedeu din urmă se prepară industrial formaldehida, folosindu-se drept catalizator cupru metalic sau argint:

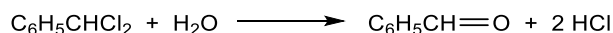


Reacția aceasta de dehidrogenare este endotermă. De aceea se trimite peste catalizator, o dată cu vaporii de metanol, și aer, care arde o parte din hidrogenul format, menținând astfel catalizatorul la temperatura optimă de reacție (500–700°), fără încălzire exterioară. Prin acest procedeu se poate obține și acetaldehidă din etanol (430–550°). Aldehidele superioare și cetonelile se obțin în mod similar, însă printr-o variantă pur catalitică (fără aer) a procedurii.

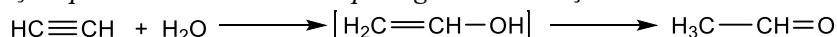
Despre formarea aldehidelor și cetonelor din α -glicoli, prin ruperea oxidativă a catenei cu tetraacetat de plumb sau cu acid periodic, v. pagina 459.

3. *Hidroliza compușilor dihalogenați cu doi atomi de halogen la același atom de carbon* duce, după cum s-a mai arătat (p. 428), la aldehide sau cetone.

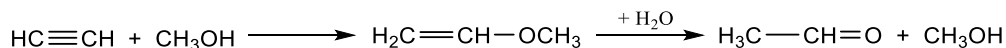
Metoda aceasta prezintă interes practic atunci când compusul dihalogenat este ușor accesibil, cum este clorura de benziliden, care se formează la clorurarea directă a toluenului (p. 421). Prin hidroliza acestui compus, în mediu slab alcalin, se obține industrial *benzaldehida*:



4. Prin *adiția apei la hidrocarburi cu triplă legătura* iau naștere aldehide sau cetone (v. p. 287):

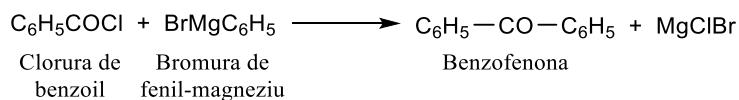


Un alt procedeu pentru a transforma acetilena în acetaldehidă (în care se evită catalizatorul de mercur) trece prin faza intermediară de eter metilvinilic:



Reacția dintre acetilena și metanol are loc la 160° și 16 at cu KOH drept catalizator; hidroliza eterului metilvinilic se face cu apă slab acidulată cu H_4SO_4 .

5. *Compușii organo-magnezieni* reacționează cu unii derivați funcționali ai acizilor, cum sunt clorurile acide, dând cetone:

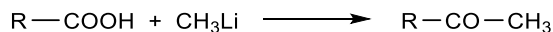


În această reacție se formează și alcooli terțiari, prin combinarea cunoscută (p. 445) a cetonei cu derivatul

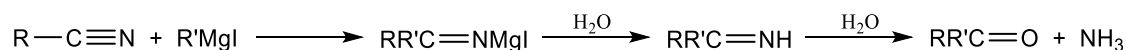
magnezian. Se pot totuși obține randamente bune de cetonă, dacă se schimbă modul de lucru, și anume nu se picură reactivul în soluția derivatului magnezian (cum se procedează de obicei în reacțiile cu compuși organo-magnezieni) ci, invers, se adaugă derivatul magnezian în clorura acidă, așa încât să fie tot timpul un exces din aceasta din urmă.

Formarea alcoolilor terțiari este complet evitată prin adăugarea de clorură de cadmiu, în soluția compusului organo-magnezian. Se formează compusul organic al cadmiului, R_2Cd , care, fiind mai puțin reactiv decât compusul magnezian, nu reacționează cu cetona.

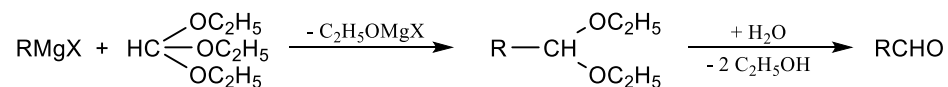
Se obțin, de asemenea, metil-cetone prin tratarea acizilor carboxilici cu un exces de metil-litiu:



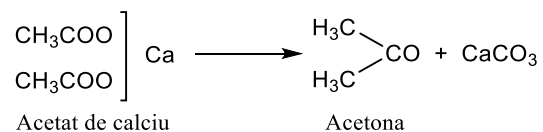
Cetone se obțin și în reacția dintre compușii organo-magnezieni și nitrili. Intermediar se formează *imine*, care se hidrolizează ușor, cu apă sau cu acizi diluați:



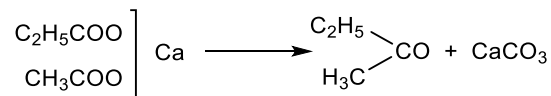
Se pot sintetiza aldehide, lăsând să acționeze compuși organo-magnezieni asupra esterilor acidului formic sau, mai bine, asupra *ortoformiatului de etil*. În cazul din urmă se obține acetalul aldehidei, care se hidrolizează apoi cu acizi diluați:



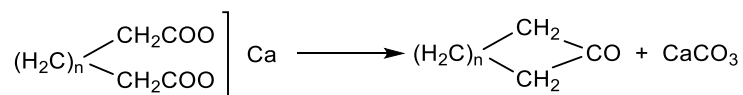
6. *Descompunerea termică sau „distilarea uscată” a sărurilor de calciu ale acizilor este o metodă generală pentru prepararea cetonelor:*



Prin distilarea uscată a unui amestec de două săruri de calciu diferite se obține un amestec de trei cetone. Dintr-un amestec de acetat cu propionat de calciu se obține *metil-etil-cetonă* (alături de *acetonă* și *dietil-cetonă*):



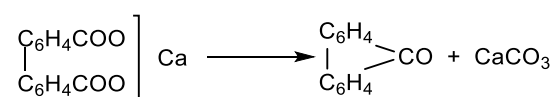
Sărurile de calciu ale acizilor dicarboxilici reacționează în mod asemănător și dau cetone ciclice (v. p. 231):



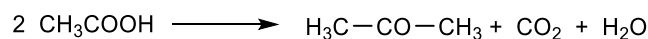
Cetonele obținute conțin, în molecula lor, un atom de carbon mai puțin decât acidul de la care s-a pornit.

Metoda distilării uscate a sărurilor poate servi și la prepararea unor cetone cu mai multe cicluri. Astfel, prin distilarea sării de calciu a acidului difenic (acidul *o,o'*-bifenil-dicarboxilic, p.

354), se formează cetona fluorenilui, *fluorenona*:



O importantă modificare a acestei metode, în care se evită prepararea sării de calciu, constă în conducerea vaporilor de acid peste un *catalizator*, de ex. peste carbonat de calciu, încălzit la 450–480°. Schematic reacția se poate formula:



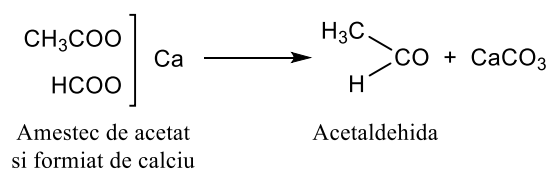
Acțiunea catalizatorului este ușor de înțeles: carbonatul de calciu reacționează cu acidul, dând acetat de calciu, iar acesta se descompune, în modul arătat mai sus, regenerând carbonatul.

Catalizatori buni ai acestei reacții sunt oxizii de magneziu, mangan(II), fer(II), ceriu, toriu și zirconiu, care permit să se lucreze la temperatură mai joasă (380–400°).

Această modificare a metodei poate servi și în reacțiile de ciclizare ale acizilor dicarboxilici: în loc de a prepara sarea din toată cantitatea de acid, se distilă acidul dicarboxilic, de ex. acidul adipic, cu o cantitate mică de hidroxid sau de carbonat de bariu. Se formează, alături de bioxid de carbon și de apă, ciclopentanona.

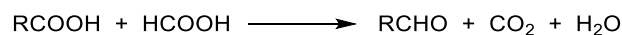
O altă variantă a metodei, întrebuițată și la sinteze de cetone policiclice, constă în încălzirea acidului dicarboxilic cu anhidridă acetică, prin care este transformat într-o anhidridă polimoleculară. La distilarea distructivă a acesteia se formează cetona ciclică și bioxid de carbon (Blanc, v. cap. „Acizi dicarboxilici”).

Metoda distilării uscate a sărurilor metalice poate fi adaptată și la *prepararea aldehydelor*. Pentru aceasta se distilă amestecul sării de calciu a acidului respectiv, cu formiat de calciu:



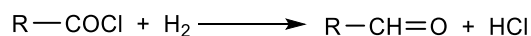
Prin folosire de ^{13}C ca element trasor, s-a dovedit că grupa CO din ionul de acetat trece în acetaldehidă.

În forma aceasta, reacția nu are decât puține aplicații. Mai avantajoasă este varianta catalitică, anume conducerea unui amestec de vapori ai acidului respectiv, cu vapori de acid formic în exces, peste catalizatori, cum sunt oxidul de toriu sau oxidul manganos, încălziți la 400°:

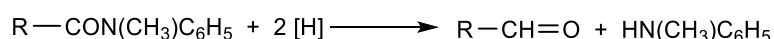


7. *Reducerea acizilor organici*, până la aldehyde, nu reușește direct, din cauza mării stabilități a grupei carboxil, COOH. Hidrogenarea catalitică, atât a acizilor liberi cât și a esterilor, necesită presiuni și temperaturi atât de înalte, încât se formează alcoolii primari sau chiar hidrocarburi (p. 444). Reducerea acizilor și esterilor cu hidrură de litiu-aluminiu duce, de asemenea, la alcoolii primari.

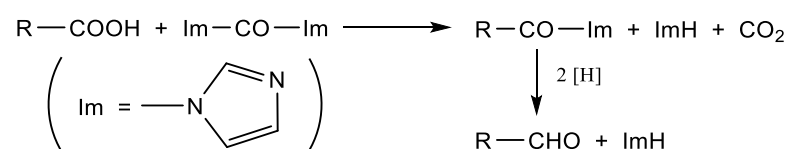
Clorurile acide pot fi însă hidrogenate catalitic, cu un catalizator de paladiu otrăvit cu compuși de sulf. Se lucrează în xilen, la temperatura de fierbere a acestuia (cca. 135°) (Rosenmund, 1918):



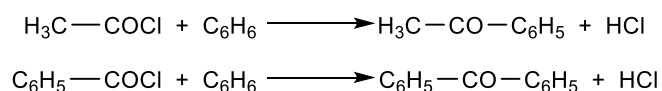
Reducerea amidelor cu hidrură de litiu-aluminiu duce, în mod normal, la amine primare. Introducerea de substituenți voluminoși la azot are însă drept urmare oprirea reacției la aldehydă (F. Weygand, 1952):



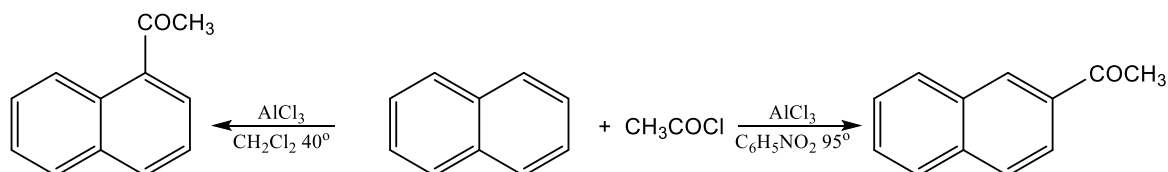
Un procedeu mai recent, deosebit, de avantajos, constă în reducerea imidazolidelor. Acestea se formează prin simpla tratare a acidului, în soluție eterică, cu $\text{N,N}'$ -carbonil-diimidazol (preparat din imidazol și fosgen). Soluția de imidazolidă astfel obținută se reduce direct cu hidrură de litiu-aluminiu (H. A. Staab, 1902):



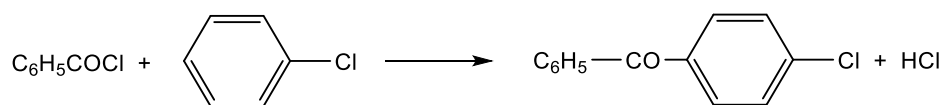
8. *Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts (acilarea hidrocarburilor).* Clorurile acide reacționează, în prezența clorurii de aluminiu anhidre, cu hidrocarburile aromatice, în același mod ca halogenoalcanii (p. 330). Reacția are loc la temperatura camerei sau la temperatură puțin mărită. Din clorură de acetyl și benzen se formează *acetofenonă*, din clorură de benzoil, *benzofenonă*:



a. În această reacție pot fi folosiți reactanții cei mai variați. În locul benzenului, se pot întrebuința omologii lui, toluenul, xilenii etc., bifenilul, fenilmetanii, naftalina și celelalte hidrocarburi aromatice cu nuclee condensate. În reacția naftalinei cu clorură de acetyl s-a observat un curios efect de dizolvant:



Pot servi drept componente aromatice, în reacția Friedel-Crafts, compuși aromatici ca fenolii, eterii fenolilor și compuși halogenați (cu halogen inert față de $AlCl_3$), de ex.:

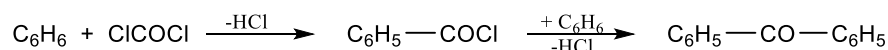


Nu reacționează însă, în condițiile reacției Friedel-Crafts, compușii aromatici cu substituenți dezactivanți, ca nitrobenzenul, acidul benzoic etc.

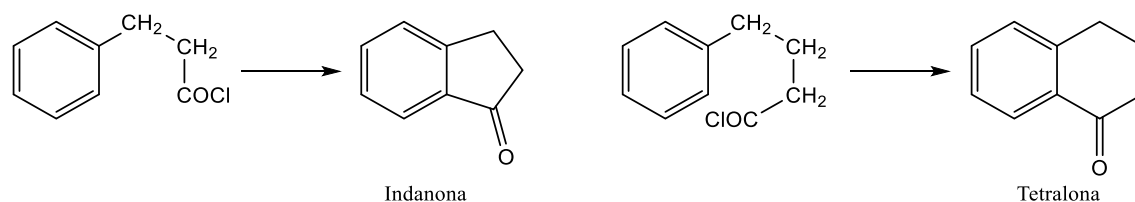
b. În locul clorurii de aluminiu, și uneori cu rezultate mai bune, pot fi folosiți și alți catalizatori electrofili, ca: $AlBr_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ și $SbCl_3$, $SnCl_4$, BCl_3 etc.

c. În reacția Friedel-Crafts pot fi utilizate clorurile acide cele mai variate. De asemenea pot servi, în locul clorurilor acide, anhidridele acizilor carboxilici (v. exemple p. 792).

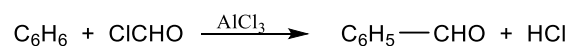
d. Clorura acidului carbonic, *fosgenul*, se combină cu hidrocarburile aromatice și dă cloruri acide; acestea reacționează însă ușor mai departe, trecând în cetone:



e. *Ciclizări*. Clorurile acizilor aromatici cu carboxilul în catena laterală dau, sub acțiunea clorurii de aluminiu, cetone ciclice. Se pot obține astfel cetone cu un inel benzenic condensat cu un ciclu de cinci, șase și șapte atomi de carbon. Din acidul fenilpropionic (hidrocinamic) se obține *indanona*, din acidul fenilbutiric, *tetralona*:



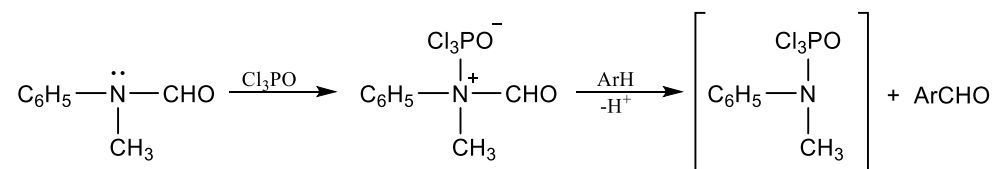
f. *Sinteza alchidelor aromatice după Gattermann-Koch* (1897). În reacția clorurii de formil cu hidrocarburi aromatice ar trebui să rezulte alchide:



Clorura de formil este însă un compus nestabil (ea descompunându-se, în momentul preparării prin metodele obișnuite, în oxid de carbon și acid clorhidric). În locul ei se poate însă folosi un amestec de CO și HCl . Cu benzenul este necesar să se lucreze la presiune mărită; derivații mai reactivi ai benzenului, cum sunt toluenul și bifenilul, reacționează însă chiar la presiunea normală, dând alchida p-toluică, respectiv 4-bifenilil-metanalul.

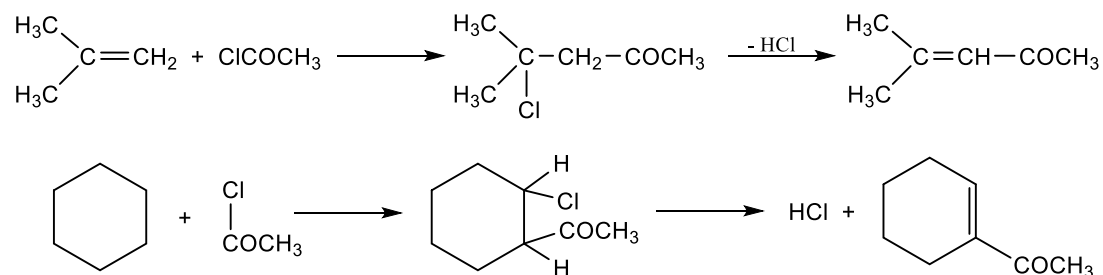
Fluorura de formil, HCOF (p. 788), care spre deosebire de clorura de formil poate fi izolată ca substanță, reacționează cu hidrocarburi aromatice reactive ca toluenul și mesitilenul, în prezența fluorurii de bor, dând alchidele respective. Au fost izolați, sub formă de fluoroborati, complexii intermediari ai substituției aromatice, analogi celor izolați la sinteza hidrocarburilor (p. 339) (G. A. Olah, 1958).

g. Sinteza alchidelor după Vilsmeier (1927). N-Metilformanilida, obținută din N-metilanelină și acid formic, dă cu oxiclorigura de fosfor un aduct ionic (prin participarea unui orbital *d* al fosforului). Acesta reacționează cu hidrocarbure aromatice mai reactive, transferându-le o grupă $^+CH=O$:

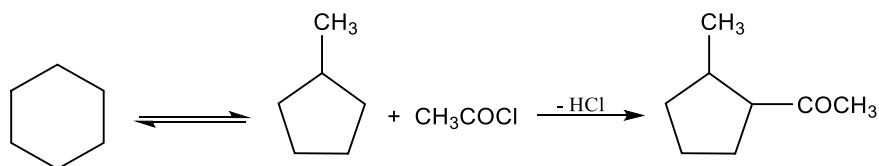


Prin această metodă poate fi introdusă grupa alchidică în antracen, piren, acenaften, în eteri fenolici și în amine terțiare aromatice de felul dimetilanelinei (nu însă în benzen și în naftalină).

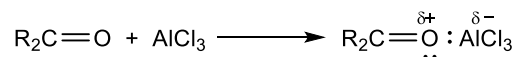
h. Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts aplicată la alchene. Alchenele adăunează clorurile acide, în prezența clorurii de zinc (J. Kondakov, 1894), a clorurii de aluminiu (S. Krapivin, 1908; G. Darzens, 1910) și a clorurii de staniu, dând cetone clorurate, de obicei alături de cetone nesaturate. Prin încălzirea amestecului cu amine terțiare (de ex. cu dietilanelină) sau chiar sub influența catalizatorului, cetona clorurată elimină HCl, dând cetona nesaturată:



i. Sinteza cetonelor după Friedel-Crafts aplicată la alcani și cicloalcani. Prin tratare cu clorură de acetyl și clorură de aluminiu, ciclohexanul dă o cetonă saturată suferind totodată o îngustare a ciclului (N. D. Zelinski, 1899; Nenișescu și C. N. Ionescu, 1931):



Mecanismul sintezelor de cetone după Friedel-Crafts. a. Spre deosebire de sinteza hidrocarburilor aromatice după Friedel-Crafts, unde clorura de aluminiu se utilizează în cantități catalitice (p. 330), la sinteza cetonelor clorura de aluminiu se consumă în proporția 1 mol AlCl_3 la 1 mol cetonă finală. Cauza acestui consum mare de AlCl_3 este formarea unui complex stabil, insolubil în dizolvanții obișnuiți ai reacției (CS_2 sau eterul de petrol), al cetonei cu clorura de aluminiu:

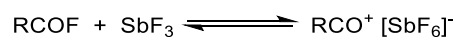


În acest complex, clorura de aluminiu este legată atât de strâns încât activitatea ei catalitică este anihilată.

b. Între clorura acidă și clorura de aluminiu se formează un complex greu solubil și în unele cazuri (de ex. la C_6H_5COCl) cristalizat (G. Perrier, 1892; J. Böesecken, 1900). S-a admis multă vreme că în acest complex clorura de aluminiu, care este deficientă în electroni la atomul de aluminiu, coordonează atomul de clor al clorurii acide (H. Meerwein, 1927). Este posibil ca legătura să se facă prin atomul de oxigen (H. C. Brown, 1958):



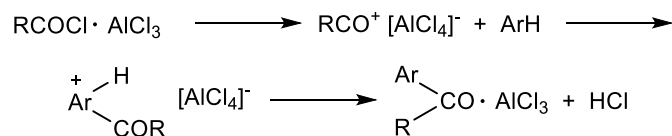
Recent au fost izolați în stare cristalizată și studiați amănunțit complecșii mai multor fluoruri acide cu pentafluorură de antimoniu (Olah, 1963):



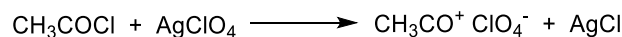
c. Măsurătorile cinetice efectuate cu o soluție de clorura de aluminiu în clorură de benzoil (dizolvant și totodată reactant în exces) duc la o expresie de forma (H. C. Brown, 1958):

$$v = k_2 [C_6H_5COCl \cdot AlCl_3] [ArH]$$

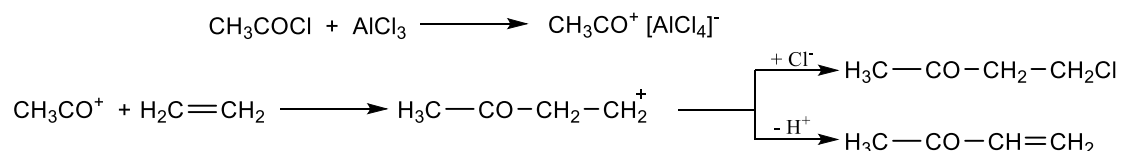
Viteza de reacție, v , este deci proporțională cu produsul concentrațiilor hidrocarburii și al complexului dintre catalizator și reactant. La alți catalizatori ($SbCl_3$, $GaCl_3$, $FeCl_3$) forma cinetică a reacției este puțin schimbată, complexul catalizator-clorură acidă intrând în ecuație la *puterea* a doua. Diferit este aici numai modul în care se formează agentul activ intermediar *de acilare*; în toate cazurile, intermediarul este un *ion de aciliu* pozitiv. Acesta reacționează cu compusul aromatic, în conformitate cu mecanismul general al substituției aromatice electrophile (p. 336):



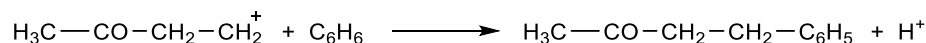
d. Apariția intermediară a unui ion de aciliu rezultă și din faptul că se obține acetofenonă la tratarea unei soluții de clorură de acetil în benzen, cu perclorat de argint. Singura interpretare posibilă este (H. Burton, 1950):



e. Tot ionul de aciliu este agentul reactiv și în reacția clorurilor acide cu alchenele:

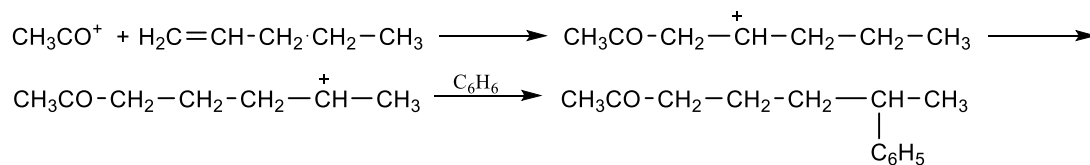


Dacă reacția dintre alchenă, clorură acidă și clorură de aluminiu se efectuează în prezență de benzen, carbocationul intermediar reacționează cu această hidrocarbură, după mecanismul reacției Friedel-Crafts obișnuite:

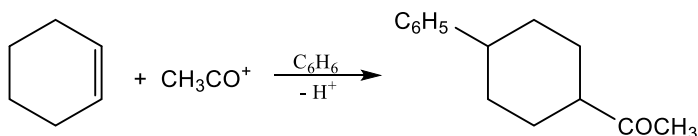


Dacă reacția aceasta se aplică la alchene cu catenă mai lungă, se produce o transpoziție intramoleculară în carbocationul intermediar (migrare de ioni de hidrură, p. 469); din această cauză restul feni l intră și în poziții

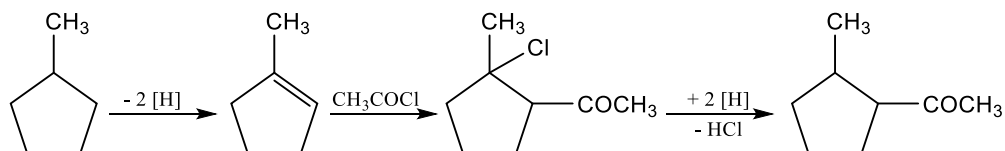
mai depărtate de grupa CO, atrăgătoare de electroni (Nenițescu și I. Gavăt), de ex.:



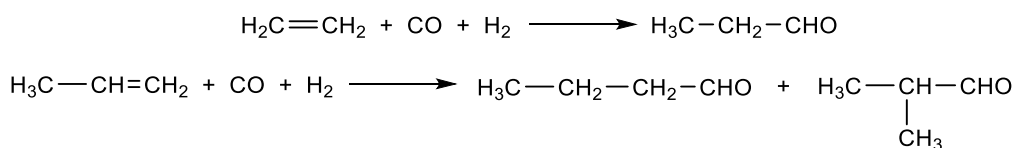
sau în cazul unei alchene ciclice:



f. Reacția alcanilor și cicloalcanilor cu cloruri acide și clorură de aluminiu ia cursul următor: hidrocarbura este întâi transformată în alchenă (și eventual izomerizată; p. 236); alchena reacționează în modul arătat mai sus, dând o cetonă clorurată; aceasta este redusă prin transfer de ioni de hidrură de la dizolvant (p. 400) și transformată în cetona saturată (Nenițescu și E. Ciorănescu, 1937):

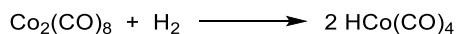


9. *Hidroformilarea alchenelor.* O metodă industrială importantă pentru obținerea alchidelor, cunoscută și sub denumirea de „sinteză oxo“, constă în încălzirea unei alchene ca un amestec echimolecular de CO și H_2 , cu dicobalt-octacarbonil, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, drept catalizator, la 120–140° și 150–200 at. Din etenă se obține aldehida propionică, din propenă, alchidele n-butirică și izobutirică, în proporție aproximativ egală:

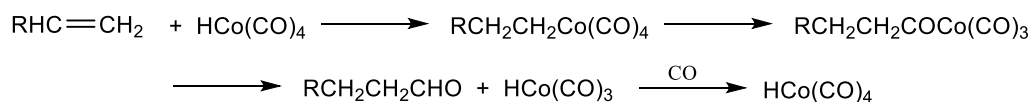


Nu numai alchenele aciclice și ciclice, ci și unii compuși nesaturați mai complicați, ca esterii alcoolului alilic și ai acizilor nesaturați, reacționează în modul acesta.

Mecanismul reacției este, cu mare probabilitate, următorul: sub presiunea de hidrogen, carbonilul de cobalt trece în hidrogeno-carbonilul de cobalt:



Acesta se adăunează la alchena, dând un alchil-cobalt-tetracarbonil, care suferă o transpoziție (verificată și pe compuși sintetici). Sub acțiunea hidrogenului și a oxidului de carbon se formează aldehida și se regenerează catalizatorul (Orchin, 1953):



Aldehidele obținute prin procedeul hidroformilării alchenelor pot fi hidrogenate la alcooli sau oxidate la acizi. Pentru obținerea alcoolilor, într-un singur stadiu, chiar în cursul reacției de hidroformilare, se mărește proporția de H_2 în gazul inițial la dublu și se urcă temperatura la 180° . Lucrându-se cu un amestec de alchene C_6-C_8 , din benzina de cracare, se obțin alcooli C_7-C_9 , utilizați la fabricarea de plastifianți pentru mase plastice.

10. O metodă sintetică importantă pentru prepararea cetonelor se bazează pe transformările esterilor acizilor β -cetonici (vol. II).

Proprietăți fizice. Primul termen din seria omoloagă a aldehidelor saturate, *formaldehida*, este gazoasă la temperatura obișnuită. Termenii mijlocii sunt lichide. Cetonele sunt lichide, cele superioare solide. Punctele de fierbere ale aldehidelor și cetonelor sunt mai joase decât ale alcoolilor primari sau secundari din care provin, ceea ce denotă lipsa de asociație moleculară la derivații carbonilici.

Tabela 37

Constante fizice ale câtorva aldehide și cetone

		p.t.	p.f.
Aldehide:			
Metanal (Formaldehidă)	HCHO	cca. -92°	-19°
Etanal (Acetaldehidă)	CH ₃ CHO	-120	$+ 20,8$
Propanal (Propionaldehidă)	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	48
n-Butanal (Butiraldehidă)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO		75
2-Metilpropanal (Izobutiraldehidă)	(CH ₃) ₂ CHCHO		63
Heptanal (Oenantol)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	$-43,3$	$152,8$
Octadecanal (Stearinaldehidă)	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CHO	$+ 63,5$	$212 (20 \text{ mm})$
Benzaldehidă	C ₆ H ₅ CHO	-26	$179,5$
p-Metilbenzaldehydă (Tolualdehydă)	CH ₃ C ₆ H ₄ CHO		204
p- Izopropilbenzaldehydă	(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ CH		235
Fenilacetaldehydă	C ₆ H ₅ CH ₂ CHO		194
Cetone:			
Propanonă (Acetonă)	CH ₃ COCH ₃	$-94,9$	$56,2$
Butanonă (Metil-etil-cetonă)	CH ₃ CH ₂ COCH ₃	-86	$79,6$
3-Pentanonă (Dietyl-cetonă)	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	-42	102
3,3-Dimetilbutanonă (Pinacolonă)	(CH ₃) ₃ CCOCH ₃		106
Ciclopentanonă	(CH ₂) ₄ >CO	$-58,2$	$130,6$
Ciclohexanonă	(CH ₂) ₅ >CO	$-40,5$	$156,7$
Metil-fenil-cetonă (Acetofenonă)	C ₆ H ₅ COCH ₃	$+ 19,7$	$202,3$
Difenil-cetonă (Benzofenonă)	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	$49, 27^*$	307

* Substanță dimorfă

Primii termeni din ambele serii (formaldehida, acetaldehida, acetona) sunt miscibili cu apa în orice proporție; cei superiori sunt mai puțin solubili în apă (benzaldehida, cca. 3%).

Formaldehida are un miros puternic, înțepător și sufocant. Acetaldehida are un miros mai slab, totuși neplăcut în concentrație mare. Benzaldehida și alte aldehyde aromatice au miros specific de migdale amare.

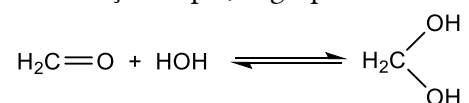
Reacții comune aldehydelor și cetonelor. Un mare număr dintre reacțiile aldehydelor și cetonelor sunt *reacții de adiție* la dubla legătură a carbonilului. Marea varietate a acestor adiții face ca grupa carbonil să fie una dintre cele mai reactive funcțiuni organice.

Reactivitatea grupei carbonil este mai mare în aldehyde decât în cetone și este mai mare atunci când această grupă este legată de un radical alifatic, decât de unul aromatic. În seria aldehydelor, reactivitatea scade deci, în linii generale, în ordinea $\text{H}_2\text{CO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, iar în seria cetonelor $\text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ (v. p. 676).

1. *Hidrogenarea* aldehydelor duce la alcoolii primari, a cetonelor la alcoolii secundari (v. p. 443).

Prin hidrogenare energetică, cu zinc amalgamat și acid clorhidric, grupa CO se transformă în CH_2 (metoda Clemmensen, v. p. 232).

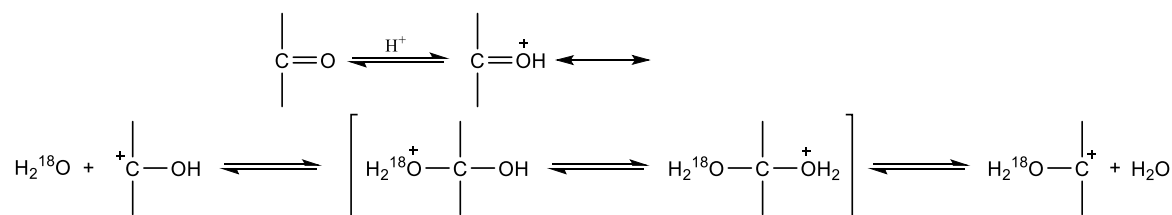
2. *Adiția apei.* Soluțiile apoase ale aldehydelor inferioare, cum sunt formaldehida și acetaldehida, conțin un produs de adiție al apei, la grupa carbonil:



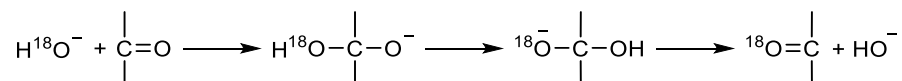
În cazul formaldehidei, echilibrul este deplasat aproape complet spre dreapta, în acela al aldehydelor mai grele, este deplasat mult spre stânga.

Hidrații aceștia ai aldehydelor nu pot fi izolați ca substanță, căci, la îndepărtarea excesului de apă, se descompun în moleculele primitive. Existența lor în soluție este însă dovedită de numeroase fapte. La dizolvarea aldehydelor inferioare, în special a primelor două, în apă, se degajă căldură, ceea ce arată că are loc o reacție chimică. Apoi spectrul Raman al soluției de formaldehidă nu conține frecvența caracteristică a grupei carbonil (v. p. 99), în schimb se aseamănă cu al glicolului. În spectrul de absorbție în ultraviolet lipsește, de asemenea, banda grupei carbonil.

Formarea hidraților aldehydelor a mai fost dovedită, și prin dizolvarea acestor substanțe în apă conținând izotopul greu al oxigenului (^{18}O). În aceste condiții, oxigenul grupei carbonil se înlocuiește, în parte, prin acest izotop. La acetaldehida înlocuirea este rapidă, la benzaldehida mai încetă (la 20°). Acetona nu își schimbă oxigenul la rece, și numai încet la 100° . Înlocuirea aceasta a oxigenului dovedește, în mod neîndoielnic, formarea unui hidrat, în echilibru cu derivatul carbonilic. Acizii catalizează puternic reacția:

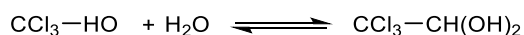


Bazele catalizează de asemenea reacția



Alcoolii nu își schimbă oxigenul în condițiile acestea.

Se cunosc unele aldehide și cetone la care tendința de a adăuna apa este mai mare decât la aldehidele și cetonile alifatiche simple. Dintre acestea vom menționa trichloroacetaldehida sau *cloralul* și trichloroacetona:



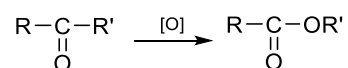
Cloralul (v. p. 433 și vol. II) este un lichid uleios, cu p.f. 97°. Cu apa se combină cu degajare de căldură și formează un hidrat frumos cristalizat, cu p.t. 57°. Prin încălzire la 100°, *hidratul de cloral* disociază în componente, care însă se recombina la rece, așa că îndepărtarea apei nu reușește deplin decât dacă se adaugă un agent deshidratant, cum este acidul sulfuric.

3. *Apa oxigenată* formează cu aldehidele și cetonile produși de adiție mai stabili decât hidrații. Formaldehida (1 mol) dă cu apa oxigenată, în soluție eterică, hidroperoxid (ulei); 2 moli de formaldehidă dau naștere unui peroxid (cristale; p.t. 62–64°):

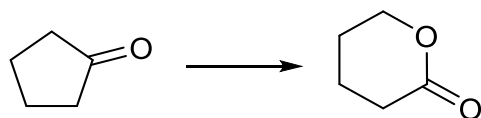


Compuși similari dau acetaldehida și cloralul. În reacția cetonelor cu apa oxigenată, hidroperoxizii inițiali nu sunt izolabili, fiindcă se transformă în peroxizi cu structuri mai complicate.

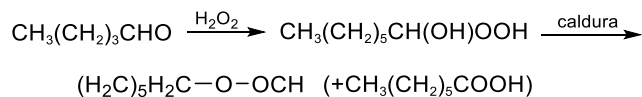
Reacția lui Baeyer și Villiger (1899). Prin tratarea cetonelor cu acid monopersulfuric, acid peracetic, perbenzoic sau chiar cu apă oxigenată, se obține un ester:



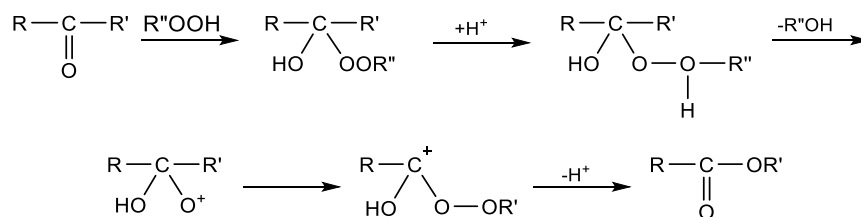
Cetonele ciclice, de la ciclobutanonă la cicloheptadecanonă, dau lactone:



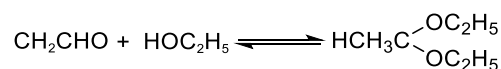
Aldehidele trec în formații alcoolilor imediat inferiori (dar se formează și produsul normal de oxidare):



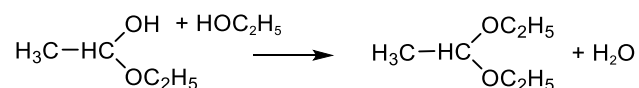
Mecanismul reacției comportă o adiție a apei oxigenate sau a peracidului la grupa carbonil, urmată de o descompunere heterolitică și de o transpoziție intramoleculară de un tip întâlnit și la alți hidroperoxizi (p. 520) (R. Criegee, 1948):



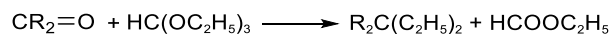
4. *Reacția aldehydelor și cetonelor cu alcoolii.* Alcoolii se adăunează, ca și apa, și formează *semiacetali* (alcoolați), instabili ca și hidrații:



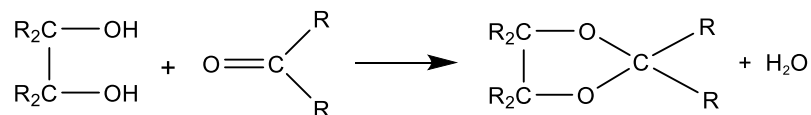
Încalziți cu un exces de alcool, în prezența unui acid mineral puternic (HCl), semiacetali se eterifică cu o a doua moleculă de alcool și dau *acetali*:



Compușii corespunzători ai cetonelor se numesc *etali*. Etalii se obțin indirect, prin reacția cetonelor cu ester ortoformic sau cu esterul acidului silicic (p. 506), în cataliză acidă:



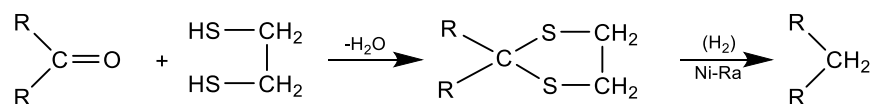
Cetonele reacționează însă direct, ușor ca și aldehydele, cu 1,2-glicoli, cu care formează *etali ciclici*, cu cicluri fără tensiune:



Reacția servește, între altele, pentru a recunoaște grupele hidroxil învecinate în spațiu (Böesecken).

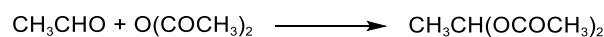
Acetali sunt lichide distilabile, stabile, asemănându-se în comportarea lor chimică cu eterii, dar mai reactivi decât aceștia. Ca și eterii, acetali nu se hidrolizează decât în cataliză acidă. Acetalizarea servește adesea pentru a proteja grupa carbonil, în reacții violente executate asupra altor grupe din moleculă. După efectuarea acestor reacții, grupa carbonil poate fi regenerată prin hidroliză.

Cu etanditiol se obțin, din cetone, *ditiocetali*. Aceștia sunt importanți fiindcă hidrogenați cu Ni-Raney dau hidrocarbura saturată corespunzătoare:



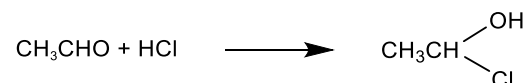
Compușii corespunzători aldehydelor, *ditiocetali*, reacționează similar.

5. *Anhidrida acetică* reacționează cu carbonilul aldehydelor, dând acetati:



Acetatul acetaldehidei se formează și prin adăugarea acidului acetic la acetilenă sau la acetatul de vinil.

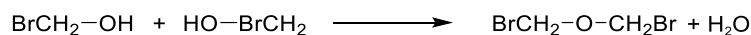
6. *Hidracizii*, în special acidul clorhidric și bromhidric, se adăugă la aldehyde și formează *clorhidrine* sau *bromhidrine*:



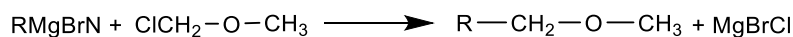
Aceste combinații sunt foarte reactive și nu pot fi izolate ca substanțe. Ele pot reacționa însă cu unii compuși care sunt de față în momentul formării lor. Dacă se saturează, de ex., cu acid clorhidric gazos, amestecul unei aldehyde cu un alcool, se obține un *eter α-clorurat*. Din formaldehidă și alcool metilic se obține eterul clormetilic. Reacția se explică prin apariția intermediară a unei clorhidrine, alcoolul clormetilic foarte reactiv, care se combină cu alcoolul metilic:



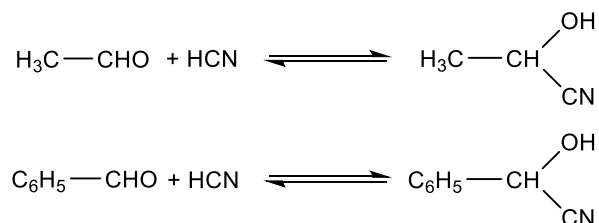
Dacă în reacția de mai sus lipsește alcoolul, atunci clorhidrina sau bromhidrina reacționează cu ea însăși și se obține un eter α,α'-diclorurat sau dibromurat:



Eterii halogenați conțin halogen foarte reactiv; ei au proprietăți toxice sufocante. Apa îi hidrolizează imediat, regenerând aldehida. Cu derivații organo-magnezieni reacționează ușor și formează eteri:



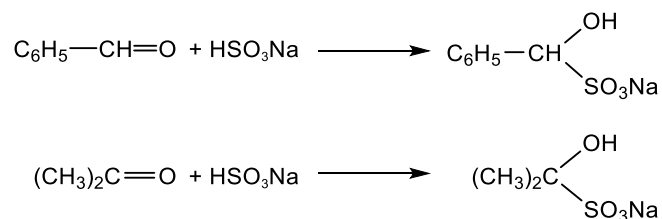
7. *Acidul cianhidric* formează, prin adăugarea la aldehyde și la cetone, *cianhidrine*. Reacția este catalizată de baze (sau mai exact de ionul cian; A. Lapworth, 1903; v. p. 198) și este reversibilă, ducând la un echilibru:



Cianhidrinele sunt nitrili α-hidroxi-acizilor. Prin hidroliză lor se obțin acești acizi: cianhidrina acetaldehidei trece în *acid lactic*, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, iar cianhidrina benzaldehydei în *acid mandelic*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$. Reacția are numeroase aplicații. Cetonele reacționează la fel (cu excepția benzofenonei).

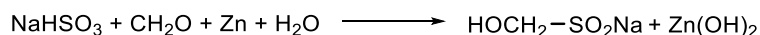
8. *Bisulfitul de sodiu*, în soluție apoasă concentrată, dă cu toate aldehydele și cu cetonele alifatice (nu cu acele cetone care conțin grupa CO lângă un inel aromatic) produși de adăugare

frumos cristalizați, „combinații bisulfitice”:



Substanțele acestea sunt sărurile unor acizi sulfonici, cu o grupă HO în poziția α . Din cauza acestei grupe, acizii liberi respectivi nu sunt stabili, ci se descompun în aldehydă sau cetonă, bioxid de sulf și apă. Combinațiile bisulfitice servesc la separarea unei aldehyde sau unei cetone din amestecul ei cu alte substanțe: combinația bisulfitică se spală cu dizolvanți organici (în care nu se dizolvă fiind o sare) și se descompune apoi prin încălzire cu acizi diluați sau cu carbonat de sodiu, regenerându-se compusul carbonilic pur.

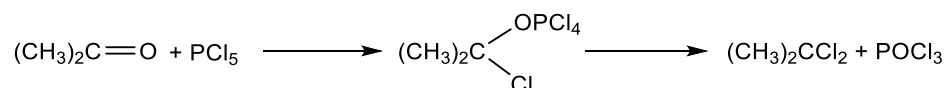
Hidroximetan-sulfinalul de sodiu sau *rongalita* se obține introducând, într-o suspensie de pulbere de zinc în apă caldă, întâi bisulfid de sodiu (formare de ditionit), apoi o soluție de formaldehydă:



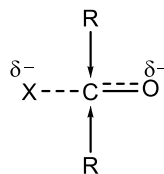
Rongalita (cristalizată cu $2\text{H}_2\text{O}$) este un agent reducător puternic și servește, ca și ditionitul de sodiu, în vopsitoria textilă.

9. Compușii organici ai zincului și ai magneziului se adăunează la aldehyde și la cetone dând produși de adiție care, descompuși cu acizi minerali diluați, trec în alcooli secundari și terțiari (p. 445).

10. Pentaclorura de fosfor reacționează energic cu aldehydele și cu cetonele înlocuind atomul de oxigen carbonilic prin doi atomi de clor. Intermediar se formează probabil un produs de adiție, care se descompune termic:



Mecanismul reacțiilor de adiție la grupa carbonil. După cum s-a arătat înainte, reacțiile de adiție la grupa CO decurg prin atac nucleofil al unui reactant X, la atomul de carbon al acestei grupe (v. p. 198). Diferenții substituenți R, la grupa carbonil, măresc sau micșorează densitatea de electroni la atomul de carbon al acestei grupe, după cum sunt respingători sau atrăgători de electroni. Substituenții R, respingători de electroni, încetinesc reacțiile de adiție, destabilizând starea de tranziție:



Substituenții R atrăgători de electroni acționează în sens invers.

În cetone grupele R (= alchili) sunt respingătoare de electroni, prin efect $+I$. Se înțelege astfel pentru ce cetonele sunt mai puțin reactive decât aldehydele și pentru ce formaldehyda este cea mai reactivă dintre aldehyde. Când R= aril,

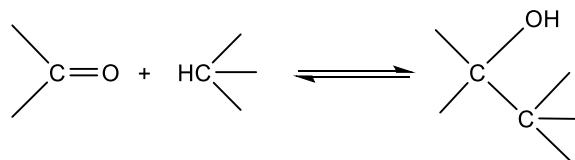
influența aceasta este și mai accentuată, datorită efectului $+E$ al acestei grupe. (Grupele aril au un efect $-I$ și $+E$; ultimul prevalează întotdeauna).

Stabilitatea produșilor de adiție finali este determinată de aceleași efecte. Astfel, cianhidrinele și hidrații aldehydelor sunt mai stabili decât ai cetonelor; hidratul de cloral este deosebit de stabil, fiindcă grupa Cl_3C are un efect $-I$, atrăgător de electroni, puternic.

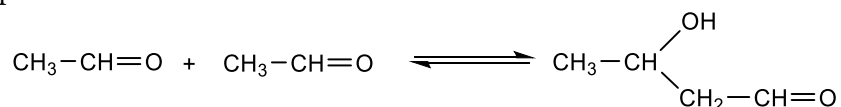
Reacții de condensare. Se numesc reacții de condensare ale aldehydelor și cetonelor unele adiiții și substituții în care un compus cu grupă carbonil (componenta carbonilică) se unește cu substanțe conținând o grupă CH , CH_2 sau CH_3 (componenta metilenică), creând o nouă legătură $\text{C}-\text{C}$. Reacțiile de condensare sunt foarte variate și au o mare însemnătate ca metode sintetice.

Nu orice substanță conținând grupe CH , CH_2 sau CH_3 se condensează cu aldehyde și cetone. Hidrocarburile simple, alcanii și cicloalcanii, nu sunt destul de reactive și nici alcoolii. Poate funcționa ca o componentă metilenică, într-o condensare, numai o substanță conținând o grupă CH , CH_2 sau CH_3 , cu reactivitate mărită prin vecinătatea unei grupe reactivante sau acidifiante. Asemenea grupe reactivante sunt: CO , COOH , derivații funcționali ai celei din urmă, COOC_2H_5 , CN etc. și grupa NO_2 . Dubla legătură $\text{C}=\text{C}$ și grupa C_6H_5 nu produc *singure* o mărire a reactivității grupelor CH , CH_2 și CH_3 vecine, suficientă pentru a determina o condensare, dar ele pot provoca o activare considerabilă când sunt legate de o grupă CH_2 sau CH care mai poartă o grupă activantă, ca CO sau CN .

Condensarea între componenta metilenică și aldehyde sau cetone poate avea loc după trei scheme deosebite. Cea mai simplă posibilitate este adiația componentei metilenice la grupa carbonil:

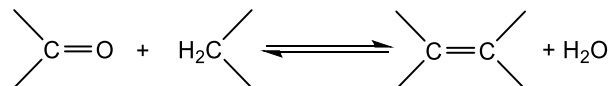


Astfel se condensează două molecule de acetaldehidă, una fiind componentă carbonilică, cealaltă componentă metilenică:

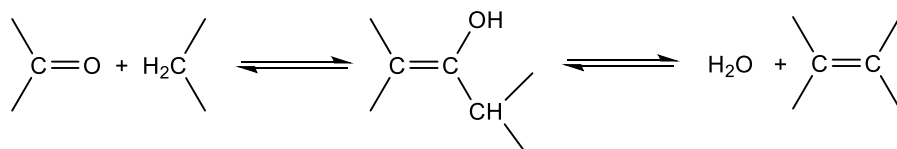


Substanța formată este β -hidroxibutiraldehida sau *aldolul* (de la *aldehyd-alcool*, A. Wurtz, 1872). Reacția se numește *condensare aldolică*.

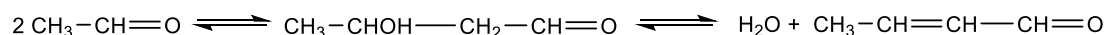
Cel de-al doilea tip de condensare constă în eliminarea unei molecule de apă între derivatul carbonilic și componenta metilenică:



În această reacție se formează întâi un aldol, care apoi elimină o moleculă de apă:

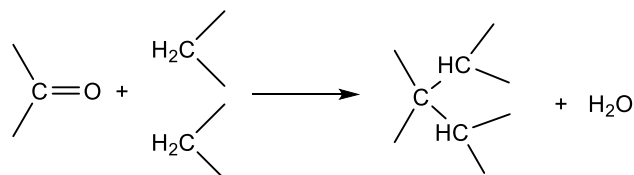


Ca exemplu vom menționa tot condensarea între două molecule de acetaldehidă, în care aldolul format intermediar elimină o moleculă de apă:

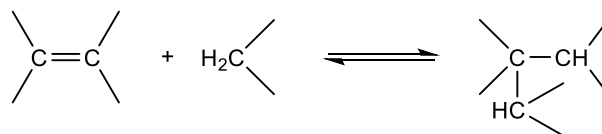


Se obține astfel butenul sau *aldehida crotonică*, de la care s-a generalizat numirea de *condensare crotonică*.

A treia posibilitate de condensare a derivaților carbonilici este o *condensare „trimoleculară”*, în care o moleculă de derivat carbonilic reacționează cu două molecule ale componentei metilenice, eliminând o moleculă de apă:



Mecanismul acestei reacții este, în majoritatea cazurilor, următorul: se formează întâi un aldol, care trece într-un produs de tip crotonic și acesta adăunează o a doua moleculă a componentei metilenice:



Această reacție poate fi considerată ca o variantă a reacției lui Michael (p. 774).

Vom întâlni mai jos exemple de condensare trimoleculară.

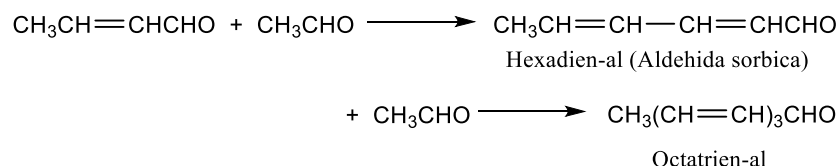
Condensările aldehydelor și cetonelor sunt catalizate de acizi și de baze. Din cauza mării varietăți a substanțelor care se pot condensa, condițiile de reacție pot fi foarte deosebite. După natura substanțelor care reacționează se utilizează baze puternice, ca hidroxizii alcalini, sau mai slabe: carbonați, bicarbonați, amine. La fel și tăria acizilor variază după caz. Se lucrează fără dizolvanți, în soluție apoasă sau în dizolvanți organici. În alcool se utilizează ca agent de condensare uneori metoxidul sau etoxidul de sodiu. Câte o dată dau rezultate bune unele halogenuri metalice (ZnCl₂, AlCl₃, CaCl₂), cu caracter acid sau formând complecși acizi, de ex.: ZnCl₂ + 2H₂O → [ZnCl₂OH]⁻ H₃O⁺.

Condensările aldehydelor și cetonelor sunt *reacții reversibile*. În multe cazuri, echilibrul este deplasat înspre produsul de condensare și reversibilitatea nu poate fi pusă în evidență; în alte cazuri, inversiunea reacției este însă ușor de observat.

1. *Condensarea aldehydelor între ele. a.* Condensarea aldolică între două molecule de acetaldehidă, formulată mai sus, se poate realiza cu baze (NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃, KHCO₃, uscați sau în soluție apoasă), cu acizi (HCl) și cu unele săruri (ZnCl₂), în condiții blânde, la rece. Aldolul obținut este un lichid vâscos, care pierde foarte ușor o moleculă de apă, la încălzire sau la tratare

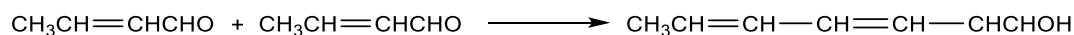
cu aceiași catalizatori care servesc și la formarea lui, și trece în aldehida crotonică. Aceasta se poate obține și direct din acetaldehidă, prin tratarea acesteia cu acizi sau baze, în condiții mai energice, adică la temperatură ceva mai ridicată sau cu concentrații mai mari de catalizator.

b. În condiții puțin deosebite, aldehida crotonică se poate condensa cu încă una sau mai multe molecule de acetaldehidă, dând aldehide nesaturate superioare:

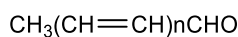


Cu hidroxizi alcalini concentrați, fără precauții speciale, acetaldehida dă o *rășină de aldehidă* macromoleculară, rezultată din condensarea unui număr mai mare de molecule, după aceeași schemă.

Deosebit de interesant este faptul că aldehida crotonică se condensează cu ea însăși, dând *octatrien-al*:



alături de cele două *aldehide polienice* superioare cu formula:

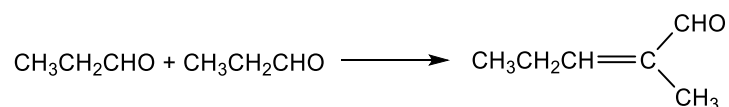


în care $n = 5$ (dodeca-pentaen-al), respectiv $n = 7$ (hexadeca-heptaen-al) (R. Kuhn).

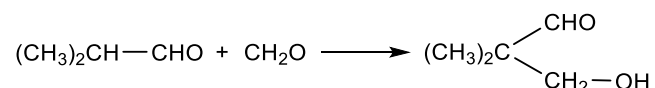
După cum se vede, grupa CO, în aldehida crotonică, are un efect activant asupra grupei CH₃ din poziția 4, și se deosebește prin aceasta de aldehidele și de cetonele saturate, unde efectul activant al grupei carbonil se exercită numai asupra grupei CH₃, CH₂ sau CH vecine, după cum s-a arătat mai sus. De aici urmează că efectul activant al grupei CO se transmite netulburat prin dubla legătură CH = CH. Asupra modului cum se transmite acest efect v. vol. II.

Aldehidele polienice superioare sunt substanțe nesaturate și colorate: hexadeca-heptaenalul, de ex., este roșu.

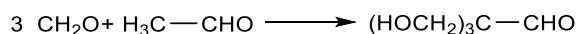
c. Omologii acetaldehidei se condensează, ca și acetaldehida, dând produși de *tip aldolic* și crotonic:



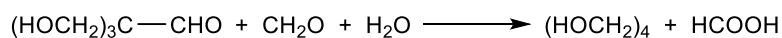
d. Se pot condensa între ele aldehide diferite. Astfel, formaldehida cu izobutiraldehida și catalizatori bazici formează un aldol:



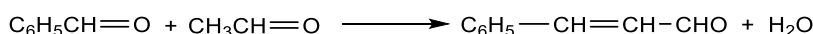
Cu aldehide, conținând lângă grupa carbonil grupe CH₂ și CH₃, formaldehida reacționează atât de ușor încât se condensează două sau trei molecule. Cu acetaldehidă se obține un triol, în prezență de K₂CO₃:



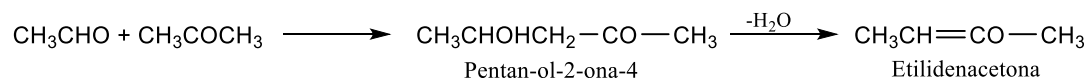
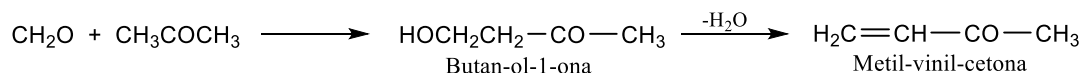
Dacă această condensare se face cu baze mai puternice, de ex. cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, are loc simultan și reducerea grupei aldehydice printr-o reacție Cannizzaro mixtă (v. p. 700) și se obține un tetrol, cu scheletul tetrametil-metanului, numit *pentaeritrol*:



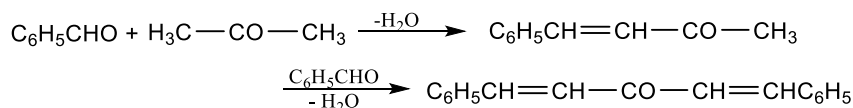
Aldehidele aromatice, în care grupa CHO este legată de un carbon terțiar, nu se pot condensa între ele, dar se condensează, în prezența hidroxizilor alcalini diluați, cu aldehide alifatiche. La condensarea aldehydelor aromatice nu se pot izola produșii aldolici, prea nestabili, ci numai cei crotonici. Din benzaldehidă și acetaldehidă se formează *aldehida cinamică*:



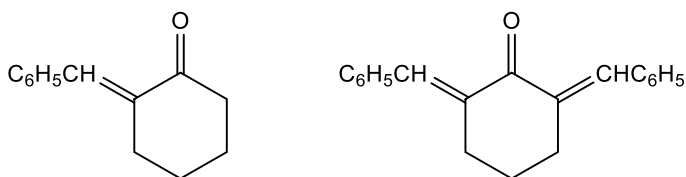
2. Condensarea aldehydelor cu cetone duce la produși aldolici și crotonici:



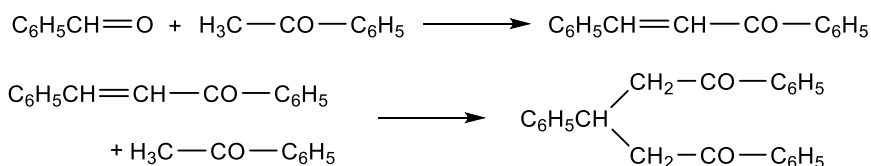
În condensările aldehydelor aromatice nu se pot izola aldolii intermediari; benzaldehida dă cu acetona direct *benzilidenacetona* (benzalacetona), care poate reacționa cu o a doua moleculă de benzaldehidă, spre a da *dibenzilidenacetona*:



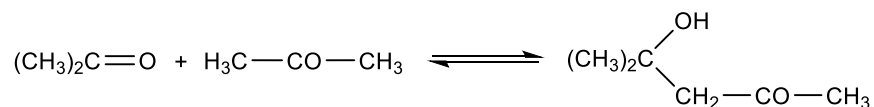
Cu cetone ciclice, cum este ciclohexanona, benzaldehida formează mono- și dibenzilidenciclohexanona:



Condensările de tip trimolecular sunt mai rare. Ca exemplu vom menționa condensarea benzaldehidei cu acetofenonă, care duce întâi la benzilidenacetofenona și, în prezența unui exces de cetonă, la benzilidendiacetofenonă:



2. *Condensarea cetonelor între ele.* Cu catalizatori bazici (NaOH, sau $\text{Ca}(\text{OH})_2$), la rece, acetona dă un produs de condensare de tip aldolic (un cetol), *diacetonalcoolul*:



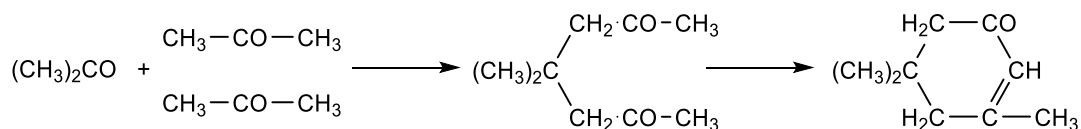
Echilibrul, în cazul acesta, este mult deplasat spre stânga și amestecul nu conține, după stabilirea echilibrului, decât cca. 5% diacetonalcool (la 20°).

Prin încălzirea diacetonalcoolului cu mici cantități dintr-un acid, el pierde o moleculă de apă și trece în *oxidul de mesitil*:

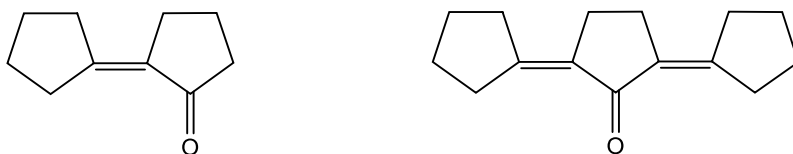


Oxidul de mesitil se obține și direct, prin saturarea acetonei cu acid clorhidric gazos. În acest caz se mai formează și *foronă*, rezultată din condensarea oxidului de mesitil cu o nouă moleculă de acetona.

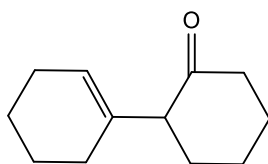
Sub acțiunea acidului sulfuric, acetona se transformă în mesitilen (p. 329), o reacție care se poate considera ca o condensare crotonică între trei molecule de acetona. În sfârșit, sub acțiunea etoxidului de sodiu, se formează din acetona (alături de alți compuși), printr-o condensare trimoleculară urmată de o condensare crotonică intramoleculară, *izoforona*:



Ciclohexanona se condensează cu ea însăși, sub acțiunea etoxidului de sodiu, după schema crotonică, și dă *ciclopentiliden-ciclohexanona* și *diciclo-pentiliden-ciclohexanona*:

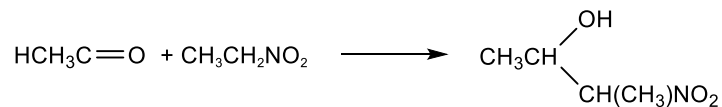


Ciclohexanona se autocondensează în mod similar, dând însă *ciclohexenil-ciclohexanona*, cu dubla legătură deplasată în inel:



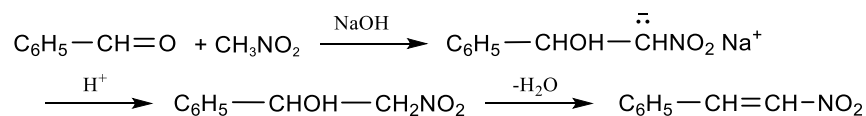
4. *Condensarea aldehydelor cu nitro-derivați primari și secundari.* Grupa nitro activează deosebit de tare atomii de hidrogen de la carbonul învecinat (v. și p. 676) și prin aceasta face

posibilă condensarea cu aldehide. Cu aldehide alifatică se obțin, în cataliză bazică, produși de tip aldolic:

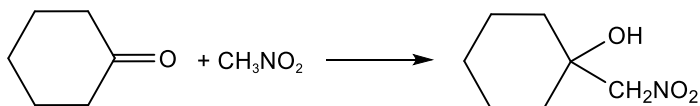


Formaldehida este atât de reactivă încât, de obicei, înlocuiește toți atomii de hidrogen, vecini cu grupa NO_2 , prin grupe CH_2OH . Astfel, din formaldehidă și nitrometan se obține tri(hidroximetil)-nitrometan, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNO}_2$. Trinitratul acestui compus este un exploziv puternic (comparați cu p. 505).

Condensarea aldehidelor aromatice, de ex. a benzaldehidei, cu nitrometan, în prezența hidroxidului de sodiu, are loc după tipul aldolic, iar produsul se obține sub forma combinației sodate. Prin acidularea acesteia se formează nitro-alcoolul liber, care însă este nestabil și elimină apă, trecând în ω -nitrostiren:



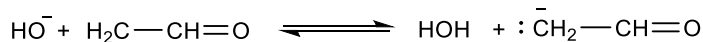
Cetonele se condensează în mod similar cu nitro-derivații alifatici, de ex. ciclohexanona cu nitrometan:



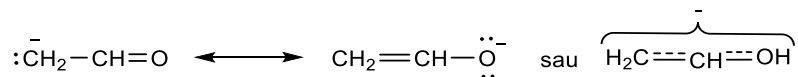
5. *Mecanismul condensărilor aldehidelor și cetonele. a. Reversibilitatea reacțiilor.* După cum s-a spus mai sus, reacțiile de condensare sunt reversibile. În prezența catalizatorilor acizi sau bazici, aldehida crotonică adăunează apă trecând în aldol. În anumite condiții, acesta regenerează aldehida sau cetona inițială.

b. Condensarea aldolică în cataliză bazică. Reacția poate avea loc în apă sau în dizolvanți neapoși, cu hidroxizi alcalini, alcoxi, amine etc. drept catalizatori. Vom considera o condensare aldolică în soluție apoasă; în acest caz singurul catalizator este ionul hidroxil.

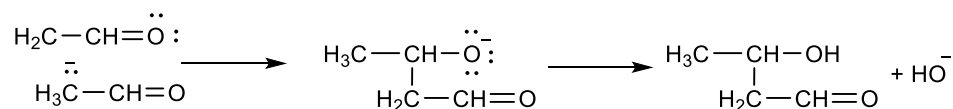
Măsurătorile cinetice arată că viteza de reacție crește cu concentrația ionului hidroxil. Ionul hidroxil ia deci parte la reacție. Conform teoriei catalizei prin acizi și baze (p. 216), catalizatorul bazic acționează asupra unuia dintre reactanți, în cazul de față asupra componentei metilenice, care îi cedează un proton transformându-se într-un carbanion. În cazul acetaldehidei, reacția va fi:



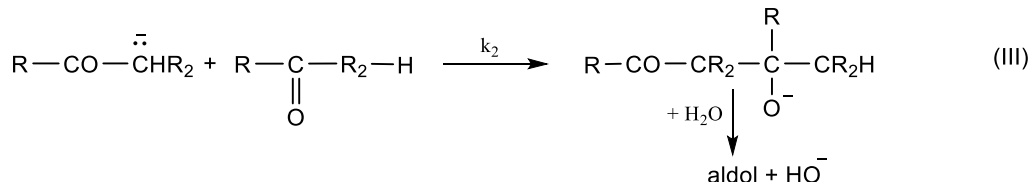
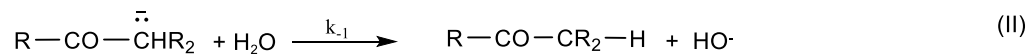
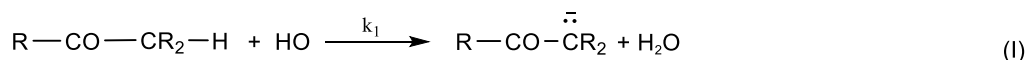
Carbanionii de acest fel sunt stabiliți prin conjugare și, datorită acestui fapt, pot exista într-o oarecare concentrație (foarte mică, acetaldehida fiind un acid foarte slab) în soluție:



Carbanionul se adăunează la componenta carbonilică (în acest caz tot acetaldehidă). Noul carbanion rezultat acceptă un proton de la dizolvanț și dă produsul de reacție, regenerând catalizatorul:



c. *Cinetica condensării aldolice*. Conform acestei teorii, condensarea aldolică este o succesiune de reacții, care pentru cazul general se pot formula astfel (R = alchil, aril sau H):



Aplicând *metoda stării staționare*, se ajunge la următoarea ecuație de viteză globală a formării aldolului (analoagă ecuației 25, p. 165):

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{R}-\text{CO}-\text{CR}_2\text{H}]^2 [\text{HO}^-]}{k_{-1} + k_2 [\text{R}-\text{CO}-\text{CR}_2\text{H}]} \quad (1)$$

Vom examina acum diferitele cazuri prevăzute de teoria stării staționare, spre a vedea în ce măsură această teorie și teoria catalizei prin acizi și baze coincid cu observațiile și măsurătorile experimentale:

Cazul 1: $k_{-1} \ll k_2 [\text{RCOCR}_2\text{H}]$. Viteza cu care intermediarul (carbanionul) reacționează cu componenta carbonilică este mult mai mare decât viteza de retransformare a carbanionului în componenta metilenică. k_{-1} poate fi neglijat și ecuația 1 devine (v. și ecuația 26, p. 166):

$$\frac{d[\text{aldol}]}{dt} = k [\text{RCOCR}_2\text{H}] [\text{HO}^-] \quad (2)$$

Reacția lentă, determinantă de viteză, este deci reacția I: formarea carbanionului în reacția dintre componenta metilenică și catalizatorul bazic (reacția de ionizare).

Cazul acesta este întâlnit în condensarea aldolică a acetaldehidei. Viteza de formare a aldolului este redată aproape exact de ecuația 2 (cu excepția unor abateri minore datorite probabil hidratării parțiale a acetaldehidei) (R. P. Bell, 1937). În conformitate cu ecuația 2, viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația catalizatorului și a acetaldehidei, fiind de ordinul I față de fiecare din ele.

Potrivit acestei reprezentări despre mersul reacției, carbanionul reacționează numai cu componenta carbonilică (reacția III; reacția II practic nu are loc). Ipoteza aceasta a putut fi verificată pe o cale independentă: efectuându-se condensarea aldolică a acetaldehidei în D₂O, se constată (atunci când [CH₃CHO] este mare) că nu se încorporează deuteriu în produsul de reacție (K. P. Bonnhoeffer, 1938). Dacă o parte din carbanioni ar dispărea prin reacție cu dizolvantul (reacția II), s-ar forma CH₂DCHO și aldolul provenit din această aldehidă ar conține deuteriu. Fenomenul acesta are loc efectiv, dacă se realizează condensarea aldolică la concentrații foarte mici de acetaldehidă: cu cât [CH₃CHO] este mai mică, devine mai probabilă o reacție a sa cu dizolvantul. În realitate s-a observat o încorporare a deuteriului în aceste condiții (Bell, 1958) și totodată cinetica reacției devine intermediară între ordinele I și II (A. Broche și R. Gibert, 1955).

Cazul 2: $k_{-1} \gg k_2 [\text{RCOCR}_2\text{H}]$. Viteza reacției III prin care carbanionul reacționează cu componenta carbonilică este mică în raport cu viteza reacției în care carbanionul dispare reversibil (reacția II). Reacția determinantă de viteză este III. Acest caz se întâlnește în reacțiile în care componenta carbonilică are reactivitate mică (de ex. este o cetonă)

și a fost găsit la condensarea acetonei cu ea însăși, ducând la diacetonalcool (p. 681). Ecuația cinetică, stabilită experimental, concordă cu următoarea, prevăzută de teorie (v. ecuația 27, p. 166) (V. K. La Mer, 1935; F. H. Westheimer, 1938):

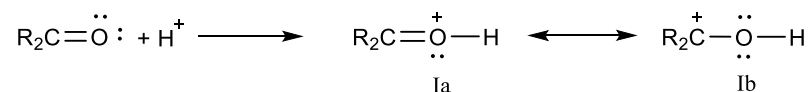
$$\frac{d[\text{diacetonalcool}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^2 [\text{HO}^-]$$

În condensările de acest tip, viteza de reacție este determinată de concentrația la echilibru a carbanionului (v. ecuația 29, p. 166).

Cazul 3: Vitezele reacțiilor II și III sunt aproximativ egale; ecuația diferențială 1 nu se poate simplifica și ordinul de reacție global este fracționar (v. ecuația 30, p. 167). Condensarea aldolică a izobutiraldehydei are probabil o asemenea cinetică.

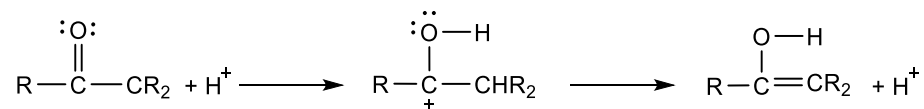
d. Condensarea aldolică în cataliză acidă. În reacțiile de acest tip, catalizatorul acționează atât asupra componentei carbonilice, cât și asupra componentei metilenice.

Grupa carbonil adăunează un proton cedat de catalizatorul acid:

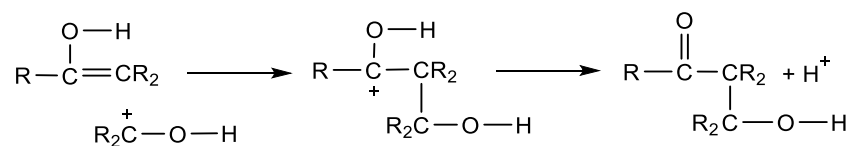


Produsul de adiție astfel format are o densitate de electroni micșorată la atomul de carbon al grupei CO și este, prin aceasta, mai reactiv față de reactanții nucleofili decât compusul carbonilic în absența catalizatorului.

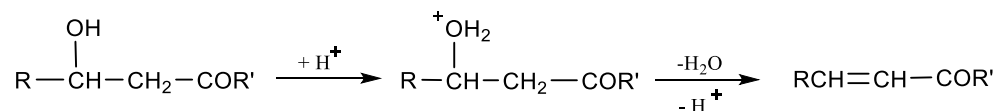
Pe de altă parte, sub influența acidului, componenta metilenică se transformă într-un *enol* (v. vol. II, „Tautomeria“):



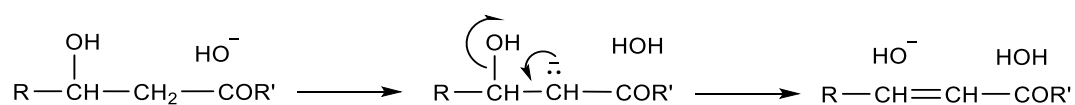
În reacția de condensare, ionul I acționează prin atac electrofil asupra dublei legături din enol (R = H, alchil sau aril):



e. Eliminarea apei din aldoli, pentru a da naștere produsului de condensare crotonică, decurge, în cataliză acidă, printr-un mecanism E1 (v. p. 195):

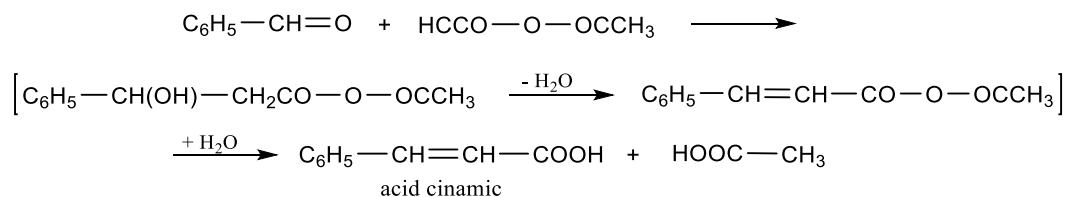


Unele condensări în cataliză bazică duc direct la produsul crotonic, fără să fie posibilă izolarea aldolului:

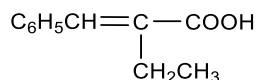


Reacțiile de acest tip se petrec mai ușor atunci când R este o grupă vinil sau aril, care se conjugă cu noua dublă legătură formată, stabilizând astfel molecula.

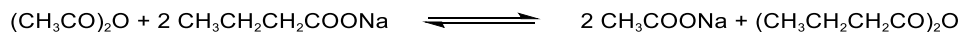
6. *Condensarea aldehydelor cu acizii organici și cu derivații lor. a.* Prin încălzirea benzaldehidei cu anhidridă acetică și acetat de sodiu se formează *acidul fenilacrilic (acid cinamic)* (W. H. Perkin, 1877). În această condensare, rolul componentei metilenice revine anhidridei acetice. Intermediar apare un produs de tip aldolic neizolabil, care dă, prin eliminare de apă, o anhidridă mixtă a acidului cinamic cu acidul acetic. Aceasta este produsul propriu-zis al reacției, dar ea nu este izolabilă fiindcă se hidrolizează imediat, la tratare cu apă, dând acidul liber:



Mecanismul condensării Perkin a fost obiectul unei lungi controverse, fiindcă nu era clar care dintre cei doi reactivi prezenți, anhidrida acidului sau sarea de sodiu, joacă rolul componentei metilenice în reacție. Prima părere a fost susținută de Perkin și de alți autori, cea din urmă de R. Fittig. S-a căutat să se lămurească problema, înlocuind acetatul de sodiu prin butirat de sodiu, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$. Se obține astfel un amestec de acid cinamic și acid etilcinamic:

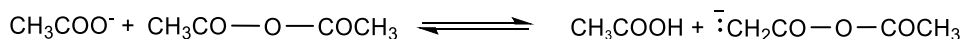


Același amestec se obține însă și atunci când se lucrează cu anhidridă butirică și acetat de sodiu, fiindcă se stabilește un echilibru între sărurile de sodiu și anhidride:



Prin asemenea experiențe nu se poate decide dacă reacționează sarea sau anhidrida acidului carboxilic (Ch. R. Hauser, 1939).

S-a putut însă stabili că anhidrida este componenta metilenică, în condensarea Perkin, înlocuind acetatul de sodiu prin carbonat de potasiu (care catalizează reacția în timp mult mai scurt și dă un randament mai mare) și chiar prin piridină (P. Kalnin, 1928). S-a tras de aici concluzia că acetatul de sodiu sau mai exact ionul de acetat are numai rolul unui catalizator bazic, care formează cu anhidrida un carbanion:

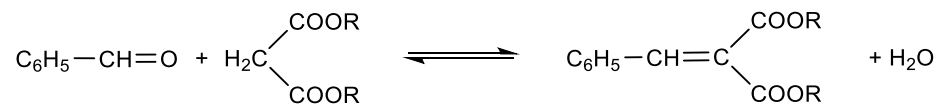


Acesta reacționează apoi cu aldehida, după mecanismul condensării aldolice în cataliză bazică.

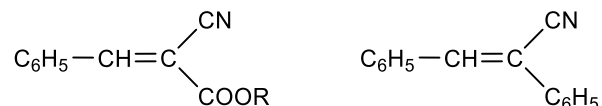
Dealtfel, potrivit teoriei electronice, ionul de acetat nu poate avea decât o tendință redusă de a forma un carbanion, $\text{:CH}_2\text{COO}^-$, fiindcă sarcina negativă întreagă de la grupa COO^- se opune eliminării unui proton de la grupa CH_3 vecină. Dimpotrivă, grupele CO din anhidridă activează protonii de la grupele CH_3 vecine (deși această activare este mai slabă decât aceea produsă de grupele CO ale aldehydelor sau cetonelor, din cauza conjugării interne specifice a derivaților carboxilului; v. p. 748).

b. Condensări cu compuși cu „metilen activ”. Aldehydele se condensează deosebit de ușor cu derivați funcționali ai acizilor conținând o grupă CH_2 activată (acidificată) de vecinătatea a două grupe atrăgătoare de electroni ca COOR, CN sau de una din aceste grupe și o grupă aril. Astfel,

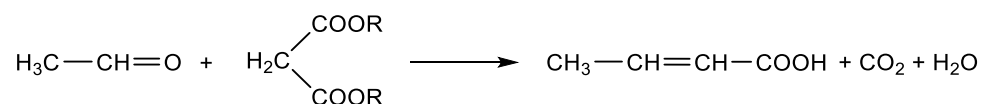
din benzaldehidă și ester malonic, în prezența piperidinei, se obține *esterul benzilidenmalonic* ($R = C_2H_5$):



Esterul acidului cianacetic, $NCCH_2COOR$ și cianura de benzil, $C_6H_5CH_2CN$, dau produși similari:



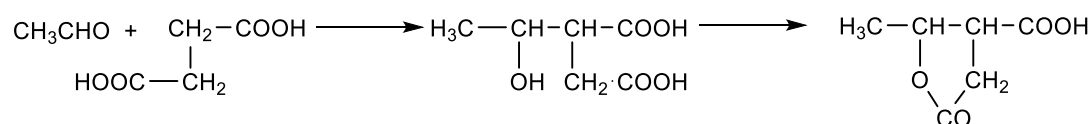
c. *Condensări decarboxilante cu acid malonic.* Alchidele alifaticе nu suportă condițiile energice ale reacției Perkin; ele pot fi însă condensate în condiții blânde cu acid malonic, la temperatură joasă. În cursul reacției are loc și decarboxilarea acidului malonic. Drept catalizatori servesc amine terțiare și secundare (piridină, piperidină, dietilamină) (E. Knoevenagel, 1894). Din acetaldehidă și acid malonic se obține *acidul crotonic*:



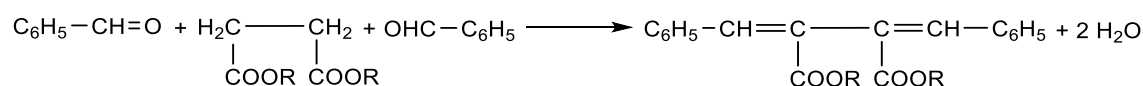
Mecanismul acestei reacții comportă probabil ca intermediar carbanionul provenit din decarboxilarea acidului malonic (v. p. 761).

d. *Condensarea acidului succinic* $HOOCH_2CH_2COOH$, și a esterilor săi cu alchide și cu cetone duce la derivați deosebiți, după condițiile în care se lucrează.

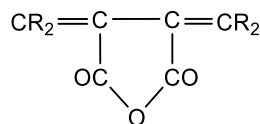
Prin condensarea acidului succinic liber cu alchide alifaticе, în prezența anhidridei aceticе, se obțin lactone provenite din hidroxi-derivatul de tip aldolic (hidroxi-acidul), format primar. Cu acetaldehidă se formează, în această reacție, *acidul metilparaonic*:



Prin condensarea esterului acidului succinic, cu alchide sau cetone, în prezența etoxidului de sodiu, se formează, printr-o dublă condensare de tip crotonic, derivați ai acidului butadiendicarboxilic numit și *acid fulgenic*:



Anhidridele interne ale acidului fulgenic poartă numele de *fulgide* (H. Stobbe, 1908):

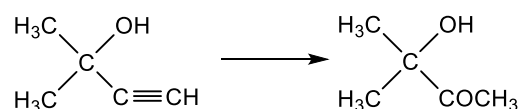


Fulgidele aromatice sunt colorate galben până la roșu, după numărul radicalilor aromatici R, din moleculă. Culoarea fulgidelor se încheie la încălzire și revine la nuanța inițială la răcire (termocromie).

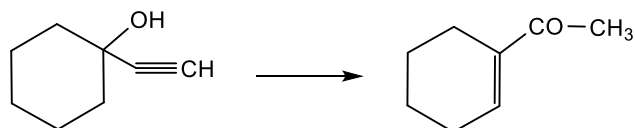
7. *Condensări cu hidrocarburi.* a. Hidrocarburi conținând atomi de hidrogen reactivi, ce pot fi înlocuiți cu metale, se condensează cu aldehidele și cetonele, după schema aldolică, respectiv crotonică, în prezența hidroxizilor sau alcoxizilor alcalini. În această categorie se numără, în primul rând, ciclopentadiena, indenul și fluorenilul, care dau, după cum s-a arătat (p. 317), *fulvene*. Componenta metilenică activă, în aceste reacții, este anionul ciclopentadienic (p. 317), iar mecanismul este cel descris mai sus pentru condensarea aldolică în cataliză bazică.

b. Importantă este condensarea acetilurilor de sodiu, calciu sau a magnezienilor acetilenici, cu aldehide sau cetone, după Favorski (v. p. 290). Reacția are loc, cel mai bine, în soluție de amoniac lichid la -30° . Și aici intermediarul este anionul alchinic.

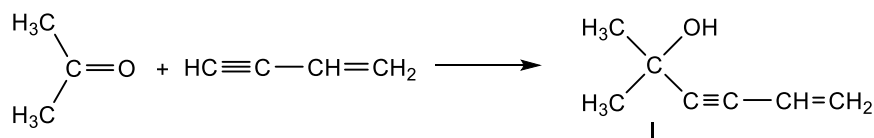
Alcoolii alchिनici astfel obținuți pot servi ca punct de pornire în numeroase sinteze. Prin hidrogenarea parțială a grupei alchinice se obțin alcoolii alchenici (v. p. 294). Adiția apei, sub acțiunea catalizatorului de sulfat de mercur în acid sulfuric diluat, duce la hidroxi-cetone:



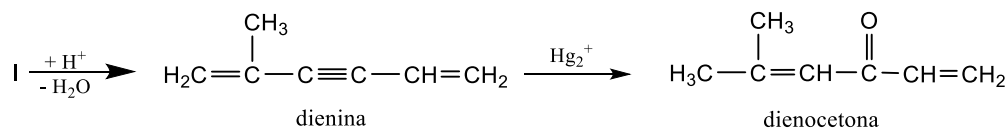
Încălzirea alcoolilor alchिनici cu acid formic de 90% sau cu acid oxalic (+ 2H₂O) duce la cetone α,β -nesaturate:



Vinilacetilena (p. 289) se condensează deosebit de ușor cu cetone, în soluție eterică în prezență de KOH (I. N. Nazarov, 1936):



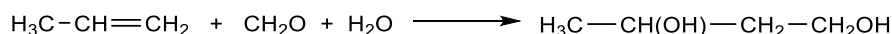
Carbinolii I, astfel obținuți, dau prin tratare cu anhidridă acetică și o urmă de acid sulfuric *dienine*, în timp ce catalizatorul mercuric de hidratare a triplei legături îi transformă în *dienocetone*:



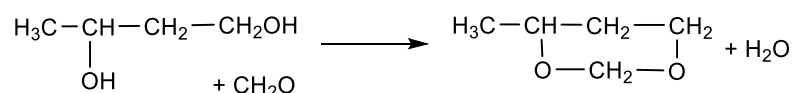
Unele dienocetone, obținute pe calea descrisă mai sus, se ciclizează ușor prin tratare cu acid fosforic sau formic dând *ciclopentenone*:



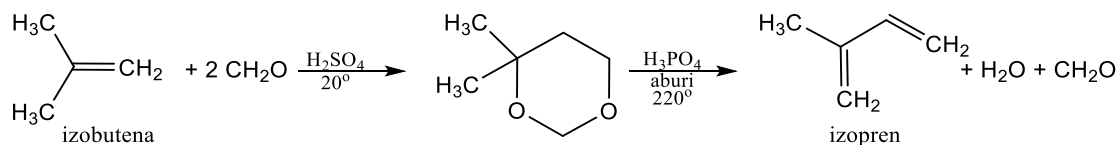
c. Formaldehida în soluție apoasă se condensează cu *alchenele*, în prezența unor mici cantități de acid mineral (H_2SO_4 , HCl), dând 1, 3-dioli (H. J. Prins, 1917):



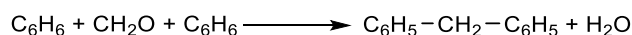
Un neajuns al acestei reacții este formarea de acetali interni (1, 3-dioxani) ca produși secundari:



Reacția aceasta stă la baza unei sinteze tehnice a izoprenului. Prin condensarea izobutenei cu formaldehidă se obține un 1,3-dioxan, care se hidrolizează apoi cu acid fosforic:

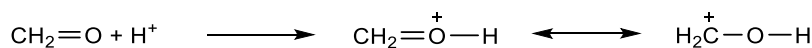


d. Alchidele se condensează cu hidrocarburi aromatice în prezența acidului sulfuric de concentrație mijlocie. Din formaldehidă și benzen se obține *difenilmetanul*:

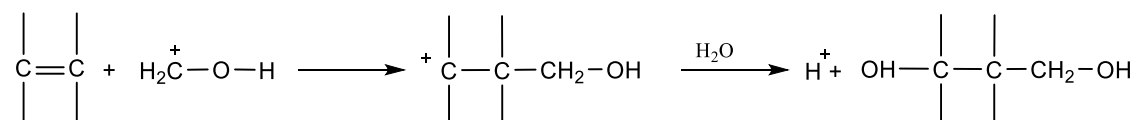


Din benzaldehidă și benzen se formează *trifenilmetanul*.

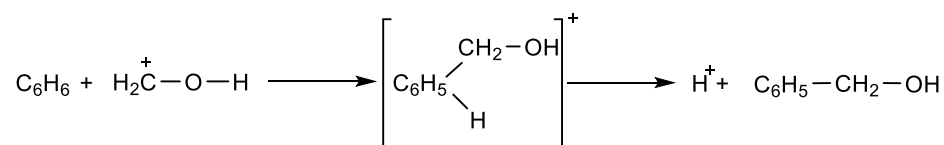
Mecanismul condensării alchidelor cu alchene și cu hidrocarburi aromatice, în cataliză acidă, este diferit de al condensărilor cu hidrocarburi în cataliză bazică, descrise mai sus. Prin legarea unui proton la atomul de oxigen al grupei carbonil se formează un carbocation:



Acesta reacționează apoi, după schemele cunoscute, cu alchene:

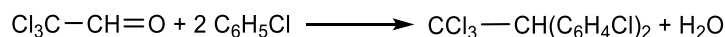


sau cu hidrocarburi aromatice:

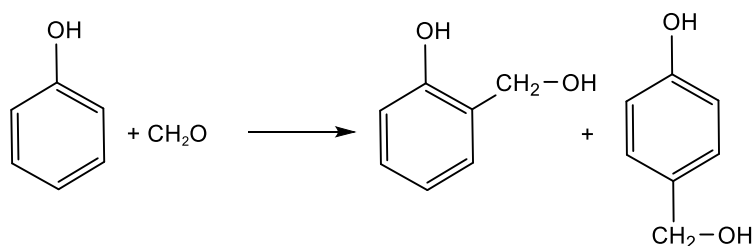


Alcoolul benzilic care ia astfel naștere nu este izolabil de obicei, căci se condensează, în condițiile reacției, cu o nouă moleculă de hidrocarbură aromatică. În prezența unui mare exces de HCl, se formează, în această reacție, o clorură de benzil, ArCH_2Cl (v. p. 332).

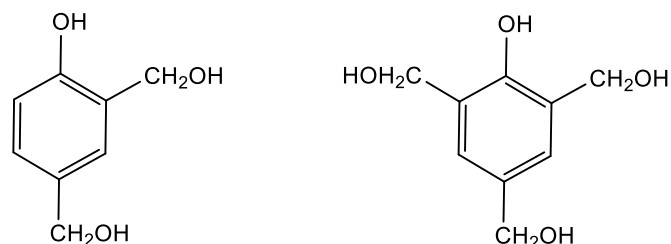
Prin condensarea cloralului cu clorbenzen, în prezența acidului sulfuric, se obține 1,1,1-triclor-2, 2-bis-(p-clorfenil)-etan, un insecticid eficace, cunoscut sub numele de DDT:



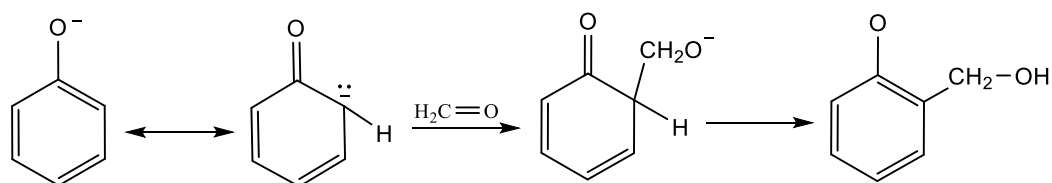
8. *Condensări cu fenoli.* a. Fenolii se condensează foarte ușor cu aldehidele alifatice, în soluție apoasă, slab alcalină, la rece. Fenolul reacționează astfel cu formaldehida și dă *alcooli o-hidroxibenzilic (saligenina)* și *p-hidroxi-benzilic*:



Cu un exces de aldehydă pot intra în moleculă două sau trei resturi hidroximetilice:

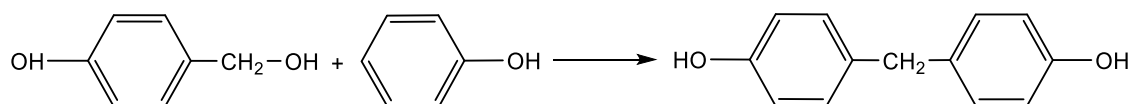


Mecanismul acestor reacții prezintă o mare asemănare cu al condensării aldolice bazeice:



Condensările catalizate de acizi, descrise mai jos, decurg prin intermediarul ⁺CH₂OH, la fel ca în cazul hidrocarburilor aromatice.

b. Cu mici cantități de acid diluat (HCl), tot la rece, alcoolii hidroxibenzilici, formați întâi, reacționează cu o nouă moleculă de fenol, dând *dihidroxi-difenilmetani*. Condensarea are loc în pozițiile *orto* și *para*:



La fel reacționează și alți fenoli (cresolii, resorcina) și alte aldehyde.

c. Reacția de condensare dintre fenol și formaldehidă (descoperită de A. Baeyer, 1872) duce, când este efectuată în condiții puțin mai energice, la produși macromoleculari, rășini sintetice de

mare valoare tehnică, numite *bachelite* sau *fenoplaste* (L. H. Baekeland, 1907).

Macromoleculele acestor rășini iau naștere prin reacții de *policondensare*, spre deosebire de producții macromoleculare descriși mai înainte, cum sunt polistirenul și policlorura de vinil, care se formează prin polimerizare.

Rășini fenolice tehnice. Se disting două tipuri de rășini fenolice tehnice, diferind prin catalizatorul utilizat: bazic sau acid.

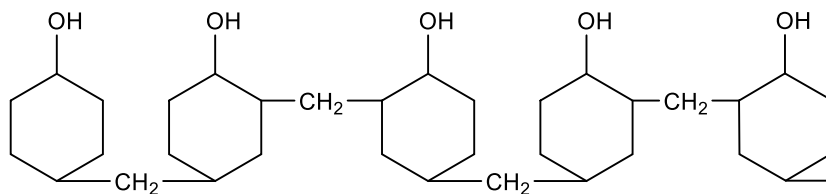
1. În procedeele cu catalizator bazic, amestecul de fenol și formaldehidă (raportul molar de fenol: formaldehidă, cca. 1: 1; formaldehida în soluție de 40%) se încălzește împreună cu catalizatorul (NaOH), în vase închise, până începe reacția, apoi se răcește, pentru a evita un mers prea violent. Lichidul vâscos care se depune se separă de apă în vid, la 80°, obținându-se la răcire o masă sticloasă, galbenă sau brună, ușor de pulverizat. Rășina aceasta, numită *resol* sau bachelită A, se topește la 70–100° și este solubilă în acetonă. Prin încălzire timp de câteva minute, la cca. 150°, resolul se solidifică, transformându-se ireversibil în produsul final de condensare, *resita* sau bachelita C. Aceasta nu se topește la încălzire (peste 300° se carbonizează fără a se înmuia) și nu se dizolvă în niciun dizolvent. Se distinge și un produs de condensare intermediar, *resitolul* sau bachelita B, care nu mai este complet solubil, dar este încă termoplastic. Cei trei produși, resolul, resitolul și resita nu sunt combinații definite, ci reprezintă trei stadii, mai mult sau mai puțin înaintate, ale produsului reacției de condensare.

În practică, resolul fin pulverizat este amestecat cu materiale de umplutură: făină de lemn (37–40%), azbest, sulfat de bariu etc. și cu coloranți. Această „pulbere de presare“ se poate conserva. Prin comprimare în forme încălzite, resolul se topește întâi, apoi se solidifică prin autocondensare, transformându-se în produsul finit; resita joacă deci rolul unui liant între particulele umpluturii. O altă formă de utilizare este aceea de materiale laminate. Se impregnează foi de hârtie sau pânză cu o soluție de resol în alcool, iar acestea se supun, după îndepărtarea dizolventului și așezarea lor în straturi de grosimea dorită, procesului de solidificare la cald. Se obțin astfel materiale cu o foarte bună rezistență mecanică ce servesc la fabricarea de roți dințate, lagăre pentru mașini grele, materiale izolante electrice etc.

2. Procedeele cu catalizator acid (H₂SO₄, în proporție mică) duc la o rășină, *novolacul*, solubilă și fuzibilă ca și resolul, dar deosebindu-se de acesta prin faptul că nu se întărește la încălzire. Din cauza acestei proprietăți a produsului, reacția de formare a novolacului este mai ușor de condus, căci nu există pericolul ca această reacție să meargă prea departe în prima fază, sau ca produsul să se solidifice în timpul amestecării cu alte substanțe. Pentru obținerea pulberii de presare, se amestecă apoi novolacul cu aceleași materiale ca resolul, dar i se mai adaugă și hexametilentetramină (v. mai departe, p. 692), o substanță care la încălzire se comportă întocmai ca formaldehida, desăvârșind procesul de condensare. Produsul final este în totul identic resitei.

Se fabrică, de asemenea, o *bachelită pentru turnat în forme*, folosindu-se la condensarea fenolului cu formaldehida (catalizator NaOH) un exces de formaldehidă, la temperatură joasă (20°). În aceste condiții, rășina formată rămâne dizolvată în apă. Se neutralizează apoi catalizatorul cu acid lactic și se evaporă soluția în vid, obținându-se bachelită lichidă de consistența mierii. Aceasta se toarnă în forme, iar solidificarea se face în etuvă, la cca. 80° (3–7 zile). Se pot obține astfel obiecte de forme mult mai complicate și de dimensiuni mai mari decât prin procedeul presării pulberii.

Structura bachelitei. Novolacul se compune din molecule de fenol unite între ele în pozițiile *orto* sau *para*, prin grupe CH₂, întocmai ca în dihidroxi-difenilmetanul formulat mai sus. Novolacul are o greutate moleculară mică (300–1300), iar moleculele sale sunt filiforme sau numai puțin ramificate. Așa se explică proprietățile termoplastice ale acestui produs, comparabile cu ale rășinilor vinilice.



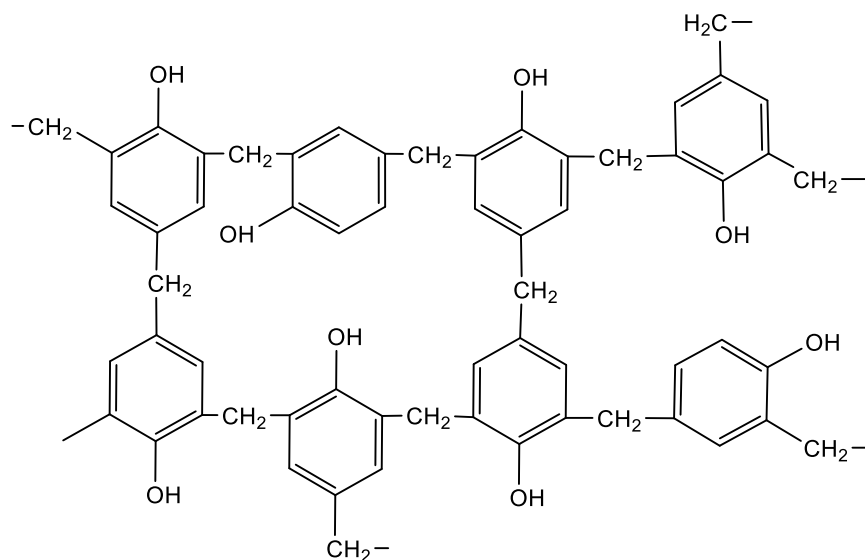
novolac (reprezentat schematic)

Resolul are o structură asemănătoare cu a novolacului, dar nucleele sale mai conțin grupe CH_2OH în pozițiile *orto* și *para* față de hidroxil. Asemenea grupe intră în moleculele fenolilor, sub influența catalizatorilor bazici, precum s-a arătat mai sus în cazul fenolului simplu, nu însă sub influența catalizatorilor acizi. Grupele acestea contribuie la procesul final de transformare a resolului în resită, eliminând apă cu nucleele fenolice ale macromoleculelor vecine, întocmai ca în reacția alcoolului *p*-hidroxibenzilic cu fenolul, formulată la pagina 689.

Așa se explică faptul că resolul se solidifică la încălzire fără intervenția unui agent străin, în timp ce novolacul necesită pentru aceasta hexametilentetramină, o substanță care furnizează grupele CH_2 ce unesc macromoleculele de novolac în molecula finală a resitei.

Rășinile de turnare solubile în apă sunt construite după același principiu ca resolul, au însă grade de polimerizare mai mici și se compun probabil, în mare măsură, din alcoolii hidroxibenzilici și din derivații monociclici ai fenolului, conținând două și trei grupe CH_2OH , formulați la pagina 689.

Moleculele finale de resită pot fi reprezentate schematic prin alăturata formulă, pe care trebuie să ne-o închipuim continuată în spațiu în toate direcțiile, fără regularitate precisă:



După cum se vede, resita are o macromoleculă tridimensională, în care multe molecule de fenol (toate cele care asigură legătura dintre catene) sunt condensate în toate trei pozițiile (*o*-, *o*- și *p*-). În novolac și în resol moleculele sunt condensate numai în două poziții. Infuzibilitatea, insolubilitatea, lipsa oricărei tendințe de îmbibare cu dizolvanți și marea rezistență mecanică și chimică a resitei se explică prin această structură tridimensională.

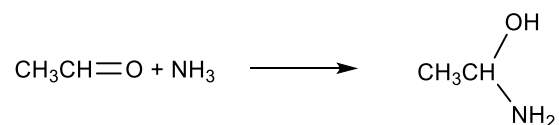
Din cele spuse mai sus, rezultă că, pentru a obține rășini fenolice, cu proprietatea de a se solidifica, nu se pot utiliza decât fenoli care au toate cele trei poziții reactive (*o*-, *o*- și *p*-) libere. Dintre omologii metilați ai fenolului, numai *m*-cresolul împlinește această condiție și, în realitate, numai el formează rășini solidificabile. *p*- și *o*-Cresolii, care nu au decât două poziții reactive libere, nu pot forma decât produși de tipul novolacului, nesolidificabili.

Avantajoase pentru fabricarea lacurilor sunt rășinile obținute prin condensarea cu-formaldehidă a fenolilor alchilați superiori, de ex. *terț*-butilfenolul, octilfenolul și *p*-fenilfenolul. Aceste rășini sunt solubile în dizolvanții organici și în uleiul de in și formează filme flexibile și rezistente.

d. 2, 2-Bis-(p-hidroxifenil)-propanul (bisfenol, dian) se obține prin condensarea fenolului cu acetona, în prezența acidului clorhidric concentrat sau a acidului sulfuric de 70%. Substanța (cristale cu p.t. 157°) servește la fabricarea rășinilor *epoxi*, care se obțin prin condensarea sa cu epiclорhidrină.

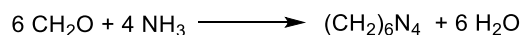
Condensări cu compuși azotați. Amoniacul, aminele primare și cele secundare reacționează cu aldehidele și cetonele după o schemă formal asemănătoare cu a condensărilor aldolice, crotonice și trimoleculare. În aceste reacții se creează legături C–N.

1. *Condensări cu amoniacul, a.* Prin introducerea unui curent de amoniac uscat în soluția eterică a acetaldehidei, la rece, se formează un precipitat cristalizat de *acetaldehid-amoniac*:

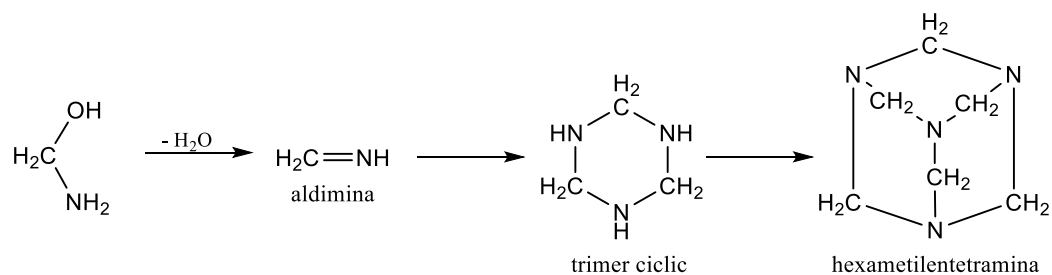


Structura acestei substanțe este desigur mai complicată decât cea indicată aici, fiindcă greutatea moleculară este de trei ori mai mare. Totuși, legătura dintre molecule este slabă, căci, prin tratare cu acizi diluați, acetaldehid-amoniacul se descompune, regenerând aldehida.

b. Formaldehida se condensează cu amoniacul dând *hexamelilentetramina* (A. M. Butlerov, 1860). Substanța se obține cristalizată la evaporarea unui amestec al soluțiilor celor două componente:



Mecanismul reacției este probabil următorul: în prima fază se formează o substanță analoagă cu acetaldehid-amoniacul, care prin deshidratare dă o aldimină nestabilă. Aceasta se polimerizează trecând într-un trimer ciclic, care, în sfârșit, reacționează mai departe cu trei molecule de formaldehidă și una de amoniac:



Prin condensarea formaldehidei cu amine primare se obține un trimer ciclic, analog celui de mai sus, care însă nu se poate condensa mai departe, fiindcă la azot nu mai există atomi de hidrogen înlocuibili:

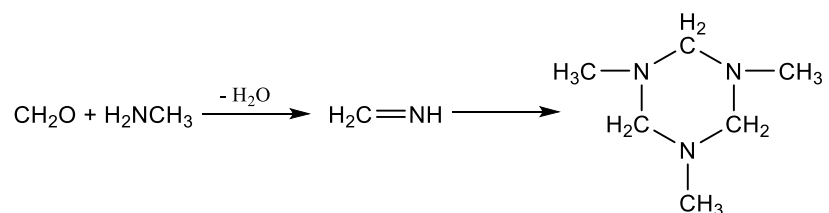
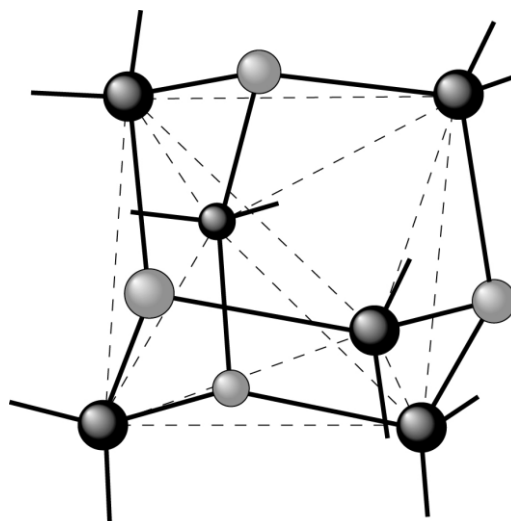


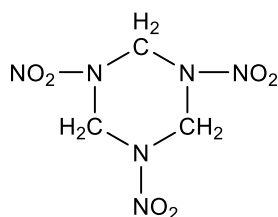
Fig. 67. Configurația spațială a moleculei de hexametilentetramină, determinată cu ajutorul razelor X. Sferele negre înfățișează atomii de C, cele hașurate atomii de N. (Așezarea atomilor este aceeași ca în adamantan, p. 246.)



Prin încălzirea acetaldehid-amoniacului la 150° se obține o hexaetilidentetramină, analoagă cu hexametilentetramina.

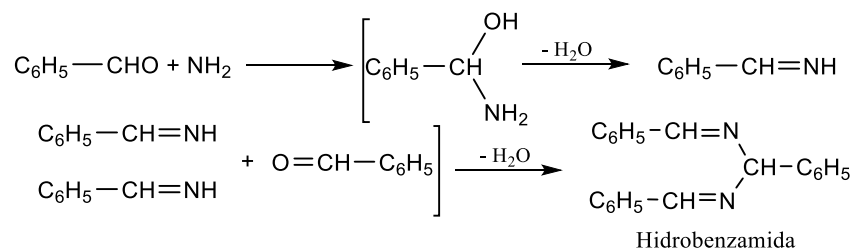
Exactitatea formulei hexametilentetraminei a fost verificată cu ajutorul razelor X. După cum se vede din figura 67, molecula are o configurație spațială fără tensiune.

Hexametilentetramina formează cristale, ușor solubile în apă, descompunându-se la încălzire fără a se topi. Servește ca medicament, sub numele de *urotropină*, și la fabricarea bachelitei. Din hexametilentetramină se obține prin nitrare ciclotrimetilen-trinitramida sau hexogenul, un exploziv de mare putere. Nitrarea are ca efect, în acest caz, eliminarea din moleculă a trei grupe metilenice și a unui atom de azot.

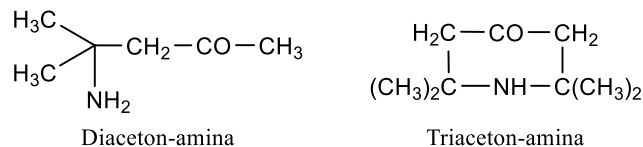


Ciclotrimetilen-trinitramida

c. Aldehidele aromatice reacționează cu amoniacul în mod puțin deosebit de cele alifatice. Din benzaldehidă se obține *hidrobenzamida*, a cărei formare se explică prin apariția intermediară a unui produs de tipul aldehyd-amoniacului și a unei aldimine, ambele neizolabile:

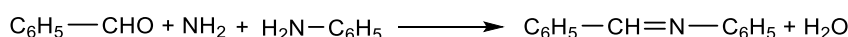


Ca și produșii de condensare ai aldehydelor alifatice, hidrobencamida se hidrolizează ușor cu acizi diluați, regenerând aldehyda (v. și comportarea aldimeinelor la hidroliză, p. 664). *d.* Din acetona și amoniac se formează doi compuși:



Diaceton-amina ia naștere probabil din diacetonol sau oxid de mesitol și amoniac, iar triaceton-amina din foronă și amoniac.

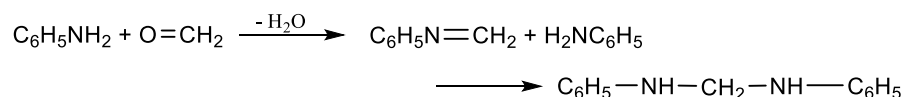
2. Aldehydele reacționează cu aminele primare, dând *azometinele* sau *bazele Schiff* (1864). Din benzaldehidă și anilină se obține benzilidenanilina:



Reacția are loc ușor, prin simpla amestecare a substanțelor sau a soluțiilor lor. Produșii sunt stabili numai când provin din aldehyde și amine aromatice (și se numesc, în acest caz, și *anili*). Bazele Schiff, rezultate din amine și aldehyde alifatice, se polimerizează extrem de ușor, dând un trimer ciclic (v. mai sus formularea reacției dintre formaldehydă și metilamină).

La fel, prin condensarea aldehydelor alifatice cu amine aromatice, de ex. a formaldehydei cu anilină, se obține o bază Schiff, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{CH}_2$, neizolabilă în stare pură, fiindcă se transformă spontan în trimerul ciclic, cristalin, *anhidro-formaldehydanilina*.

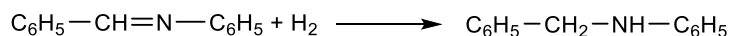
Dacă în condensarea de mai sus se schimbă proporția reactivilor, și anume se întrebunțează doi moli de amină la unul de aldehydă, se produce o condensare trimoleculară și se formează *difenil-diaminometanul* (metilendianilina):



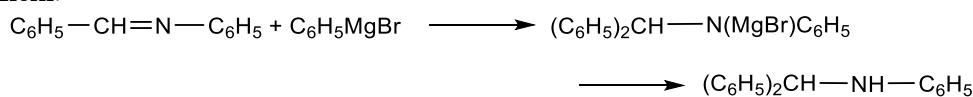
Dimpotrivă, prin condensarea anilinei cu un exces de formaldehydă (1,1 – 1,3 moli, în prezență de catalizatori acizi), se obțin *rășini de anilină* macromoleculare, asemănătoare cu bachelita.

Cetonele se condensează mai greu cu aminele primare și uneori sunt necesari catalizatori energici (HCl, ZnCl_2).

Reacțiile bazelor Schiff sunt, în multe privințe, asemănătoare cu ale aldehydelor și cetonelelor: prin reducere cu zinc și acid acetic, sau catalitic, acești compuși trec în amine secundare:

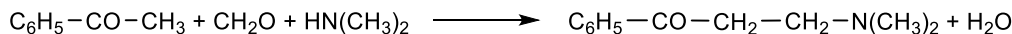


De asemenea, bazele Schiff adăunează acid cianhidric, bisulfit de sodiu și compuși organo-magnezieni:

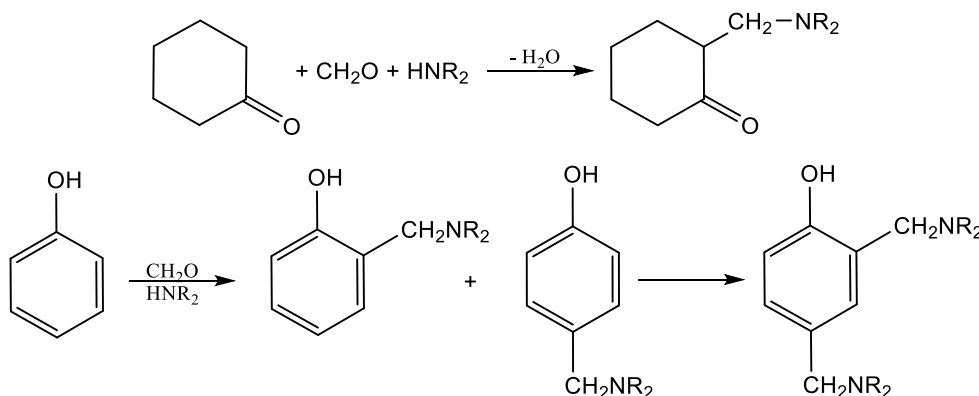


Bazele Schiff se hidrolizează prin încălzire cu acizi diluați.

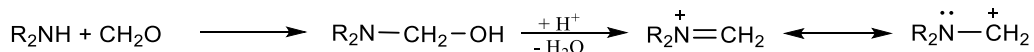
3. *Reacția Mannich* (1917). Formaldehida se condensează cu amine secundare (dimetil-amină, dietilamină sau piperidină) și cetone (conținând grupe CH_3CH_2 sau CH) și dă β -aminocetone, de ex.:



Reacția decurge extrem de ușor, în soluție apoasă sau alcoolică, la temperatură joasă și este catalizată de acizi (HCl). Aminele secundare pot fi înlocuite prin amine primare sau chiar prin amoniac; formaldehidă poate fi înlocuită, în unele cazuri speciale, prin acetaldehidă sau benzaldehidă. În locul cetonelor se pot condensa, după aceeași schemă, aldehide, esteri, nitrili, fenoli și diferiți compuși heterociclici. Reacția are numeroase și foarte variate aplicații sintetice:

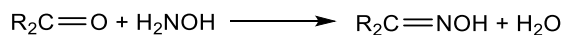


Mecanismul reacției Mannich nu a fost încă exact stabilit. Este probabil că se formează intermediar o hidroximetilamină, care se transformă, sub influența catalizatorului acid, într-o sare de metilen-amoniu:



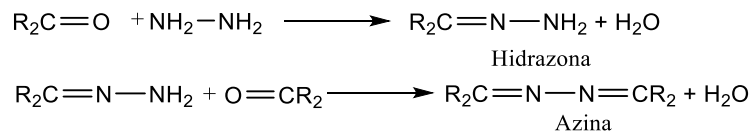
Aceasta se condensează apoi cu forma enolică a cetonelor, după mecanismul condensării aldolice în cataliză acidă (p. 684).

4. *Hidroxilamina* se condensează ușor cu derivații carbonilici dând *oxime*. Din aldehide iau naștere *aldoximele*, din cetone *cetoximele*:



Proprietățile oximelor prezintă un interes deosebit și vor fi expuse mai departe (v. cap. „Oxime”, p. 730).

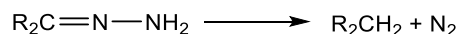
5. *a. Hidrazina* se condensează ușor și dă, cu o moleculă de compus carbonilic, *hidrazone*, cu două molecule, *azine*; se disting *aldazine* și *cetazine*:



Cetazinele se formează mai greu decât aldazinele, de aceea condensarea cetonelor cu hidrazină se oprește, de multe ori, la stadiul hidrazonei. Hidrazonele aldehidelor se pot obține prin încălzirea aldazinelor cu un exces de hidrat de hidrazină.

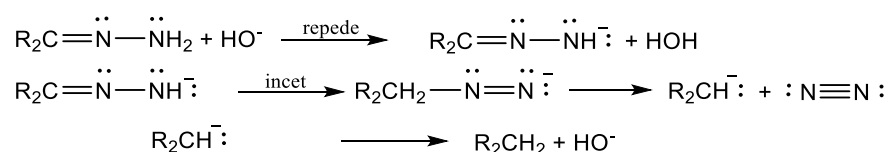
Hidrazonile și azinele sunt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, ce pot servi pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici; se hidrolizează, prin încălzire cu un acid mineral, regenerând compusul carbonilic inițial.

O importanta reacție a hidrazonelor, *reacția Kijner-Wolff*, se efectuează încălzind hidrazona unei aldehide sau cetone (sau unui amestec de aldehydă sau cetonă și hidrazină) cu hidroxid sau alcoxid de sodiu, la 160 – 180° (eventual în vase de presiune) (N. M. Kijner, 1911; L. Wolff, 1912):



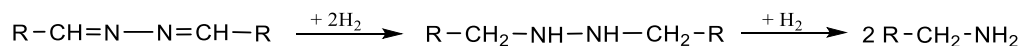
Reacția aceasta, prin care se transformă grupa CO în CH₂, este adesea folosită în sinteze.

Mecanismul reacției reiese din următoarele ecuații:



Descompunerea termică a azinelor provenite din aldehide aromatice duce la stilbeni.

Prin hidrogenarea catalitică a hidrazonelor sau azinelor, cu paladiu, platină sau nichel, se obțin hidrazine disubstituite; o hidrogenare mai energetică duce la amine primare (v. p. 585):



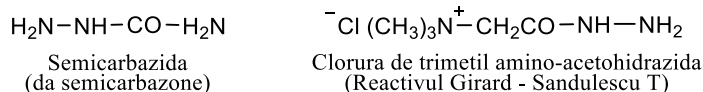
Oxidarea hidrazonelor provenite din aldehide și cetone aromatice, cu oxid de mercur, duce la diazo-derivați cu grupa diazoică în catena laterală (v. p. 613).

b. Fenilhidrazina se condensează deosebit de ușor cu aldehide și cetone, dând fenilhidrazone:



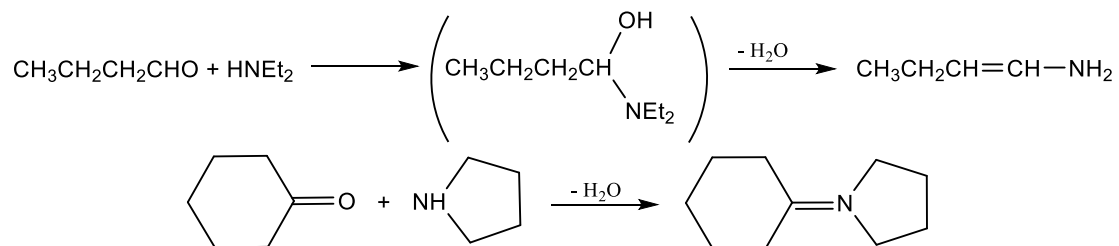
Fenilhidrazonile sunt substanțe solide, cristalizate, care se folosesc curent pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici. Prin hidroliză acidă se poate regenera compusul carbonilic inițial. Prin hidrogenarea fenilhidrazonelor se obțin amine primare alături de anilină (v. p. 589).

Tot pentru identificarea compușilor carbonilici se mai utilizează *p-nitrofenilhidrazina* și *2,4-dinitrofenilhidrazina*, precum și:



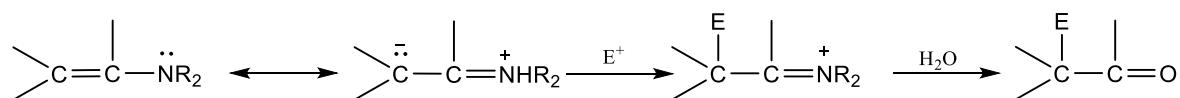
Enamine. Sub acest nume se înțeleg amine α , β -nesaturate și deci conținând grupa $C=C-N$. Mult studiate au fost enaminele terțiare conținând grupa $C=C-NR_2$.

Enaminele se formează prin tratarea aldehydelor sau cetonelor cu amine secundare, ca dietilamina, pirolidina, piperidina, morfolina etc.:

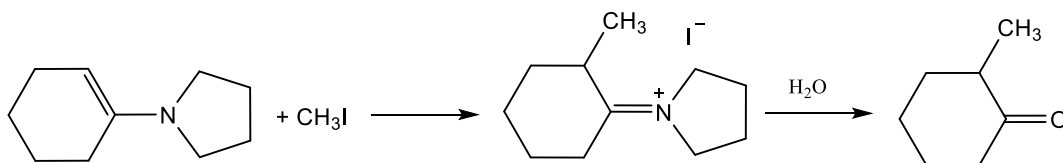


Enaminele provenite din cetone sunt mai stabile decât enaminele aldehydelor. Enaminele formează săruri cu acizii, dar se descompun ușor în componente, în soluție acidă.

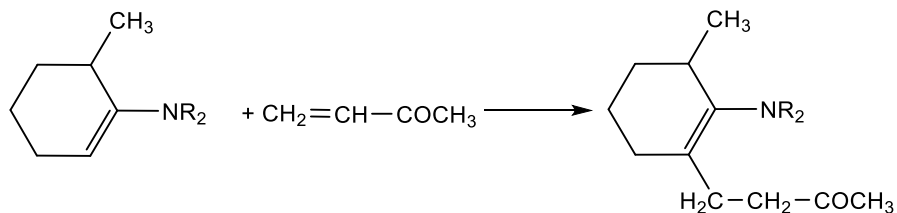
Din examinarea structurilor limită este de prevăzut că enaminele pot reacționa ușor, cu reactanți electrofili, la carbon:



Un exemplu este reacția de alchilare cu halogenuri reactive:



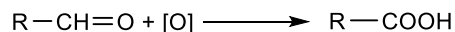
În mod similar enaminele pot fi acilate, obținându-se β -dicetone. Cu cetone, esteri și nitrili α,β -nesaturați, enaminele pot fi de asemenea ușor alchilate:



Deși cunoscute demult, enaminele au fost recunoscute destul de târziu ca materii prime importante pentru sinteze.

Reacții specifice ale aldehydelor. Reacțiile derivaților carbonilici, descrise mai sus, sunt comune aldehydelor și cetonelor. Aldehidele iau însă parte la unele reacții care, prin însăși natura lor, nu se pot întâlni la cetone.

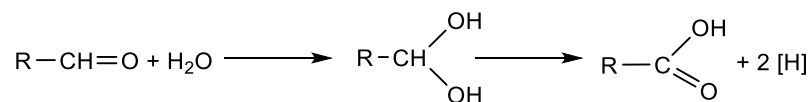
1. *Oxidarea aldehydelor.* Se știe că aldehydele se transformă ușor, prin oxidare, în acizi:



Reacția aceasta se poate realiza fie cu agenți oxidanți, fie cu oxigen molecular (autoxidare).

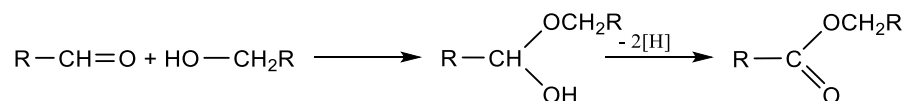
a. *Oxidarea aldehydelor cu agenți oxidanți.* Aldehydele pot fi oxidate cu acid cromic, permanganat de potasiu, acid azotic și cu unele săruri de metale grele. Reacțiile acestea se efectuează de obicei în soluție apoasă. O soluție amoniacală de azotat de argint, alcalinizată cu hidroxid de sodiu, este redusă de aldehyde cu depunere de argint metallic, de multe ori sub forma unei oglinzi (reacție de recunoaștere a aldehydelor și de diferențiere față de cetone; v. și p. 707).

După Wieland (1921), oxidarea aldehydelor în soluție este o *dehidrogenare*, la fel cu aceea a alcoolilor (p. 451). Aldehida reacționează sub forma hidratului ei, iar agentul oxidant nu este decât un acceptor al hidrogenului eliminat:



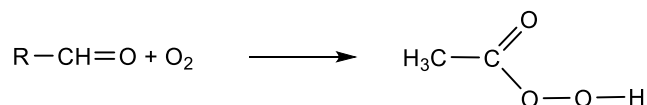
Teoria aceasta corespunde fără îndoială, în linii largi, cu realitatea, dar mecanismul de reacție nu este cunoscut în toate amănunțele.

În sprijinul acestei teorii pledează faptul că unele aldehyde, cum este cloralul, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$, nu se oxidează cu oxid de argint, în absența apei, în soluție benzenică; în schimb, hidratul de cloral, care este deosebit de stabil (v. p. 673), se oxidează repede. De asemenea s-a arătat că la oxidarea unui alcool primar cu acid cromic, în soluție de acid acetic, se formează esterul respectiv. Singura explicație este că se oxidează de fapt semiacetalul format intermediar:



Măsurătorile de viteze de reacție au arătat că amestecurile de alcooli și aldehyde se oxidează mai repede decât alcoolii respectivi și aldehydele singure.

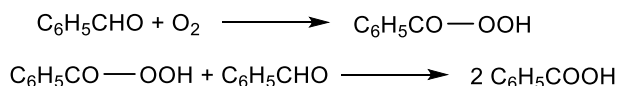
b. *Autoxidarea aldehydelor.* Lăsând câteva picături de *benzaldehydă*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, lichidă, expuse la aer pe o sticlă de ceas, ele se transformă după câteva ore în *acid benzoic*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, cristalizat. Cercetarea fenomenului a arătat că acidul carboxilic nu este produsul primar al reacției. Prin agitarea acetaldehidei uscate, cu aer sau cu oxigen, se obține, cu randament practic cantitativ, *acidul peracetic*:



S-a dovedit că la autoxidarea benzaldehidei produsul primar este, de asemenea, un peracid.

Cercetarea autoxidării aldehydelor, începută de peste un secol, a condus abia recent la cunoașterea mai exactă a fenomenului.

Se știa demult că benzaldehida parțial autoxidată conține mici cantități dintr-un oxidant puternic, care poate oxida iodurile alcaline, ferocianura, indigoul și alți coloranți stabili la oxidare. S-a crezut că acest oxidant este un „moxid“, în sensul teoriei vechi a autoxidării (p. 258); s-a dovedit însă că el este *acidul perbenzoic* (Baeyer și Villiger, 1900). Dacă se oxidează benzaldehida cu oxigen în prezență de anhidridă acetică, acidul perbenzoic este stabilizat sub forma peroxidului mixt de acetil și benzoil, $C_6H_5CO-O-O-COCH_3$. În reacția obișnuită, acidul perbenzoic oxidează benzaldehida la acid benzoic. Autoxidarea benzaldehidei are deci loc în două etape (Baeyer):

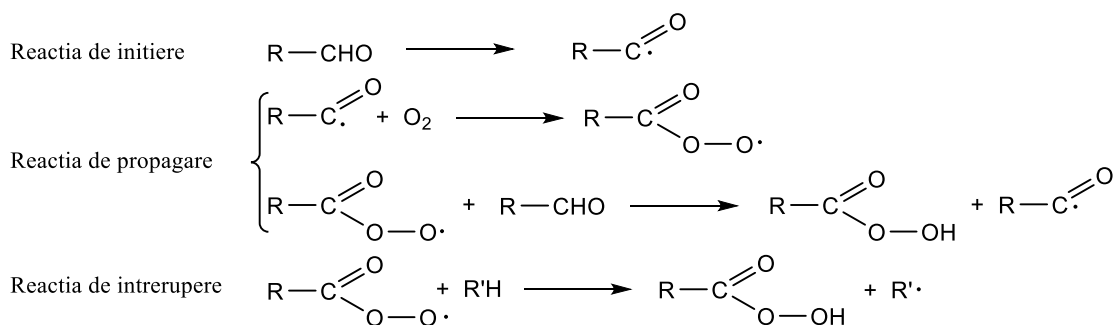


Când s-a studiat mai târziu autoxidarea acetaldehidei (studiu mai greu de efectuat din cauza volatilității acestei substanțe) s-a obținut ca produs final acidul peracetic, după cum s-a arătat mai sus. Peracizii rezultați din aldehydele alifatiche nu oxidează aldehydele alifatiche (în absența apei sau a unor săruri metalice cu acțiune catalitică) și astfel pot fi izolați.

Unele fapte rămăneau însă neexplicate. Benzaldehida, în prezența oxigenului, este un oxidant mai puternic decât acidul perbenzoic. În aceste condiții, ea poate oxida antracenu la antrachinonă și poate transforma CCl_4 în fosgen și HCl, reacții pe care acidul perbenzoic nu le produce. Fenomenele acestea au fost înțelese când s-a recunoscut mecanismul înlănțuit al reacțiilor de autoxidare. Oxidantul mai puternic, din reacțiile de acest fel, este radicalul peroxidic intermediar al reacției înlănțuite.

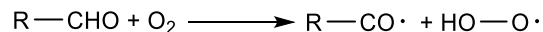
Reacțiile de autoxidare ale aldehydelor arată toate caracteristicile reacțiilor înlănțuite. Autoxidarea benzaldehidei este accelerată de lumină (Liebig și Wöhler, 1832). O cantitate de lumină poate provoca autoxidarea a până la 10 000 molecule de aldehydă. Se observă o perioadă de inducție (v. p. 258), după care reacția începe cu viteză mare, spre a se încetini către sfârșit. Urme de săruri metalice (Fe, Co, Cu, Mn, Ni) accelerează reacția, în absența luminii, în timp ce sulfiții, fenolii și alchenele, chiar în concentrație de numai 0,01%, o inhibă. (Fenomene similare de accelerare și inhibare ale autoxidării sunt comune tuturor aldehydelor). În sfârșit, măsurătorile cinetice dovedesc mecanismul înlănțuit al reacției.

Reacția înlănțuită, prin care iau naștere peracizii, se reprezintă prin următoarea schemă (H. L. Backström, 1927):



În aceste formule R'H reprezintă molecula unui inhibitor sau orice moleculă, prezentă în amestec, ce poate ceda un atom de hidrogen, dând naștere unui radical inactiv, $R'\cdot$, incapabil de a extrage hidrogen din aldehydă.

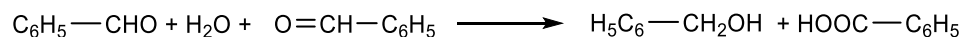
Reacția inițială poate fi o reacție fotochimică, sau o reacție de extragere de hidrogen printr-un radical liber produs de un promotor. Nu este exclusă și următoarea reacție inițială:



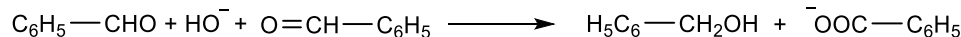
fiindcă această reacție are o energie de activare mică, de numai 14 kcal/mol.

Rolul activant al ionilor metalici. Ferul are o acțiune activantă puternică, chiar în urme minime. Benzaldehida extrem de bine purificată nu se autooxidează în soluție, iar nediluată se autooxidează numai extrem de încet. S-a stabilit că ferul este activ numai în formă de Fe^{2+} . (Un mecanism vechi, care admitea că aldehida este oxidată de Fe^{3+} și că ionul Fe^{2+} , ce se naște astfel, este reoxidat de oxigen, a putut fi exclus). Ionul Fe^{2+} descompune peracizii la fel ca hidroperoxizii simpli (p. 521), dând naștere unor radicali liberi $RCOO\cdot$ (și unor ioni $HO\cdot$) care inițiază noi lanțuri de reacție („autocataliză”). Dacă se autooxidează acetaldehida, în prezența unei sări de cobalt sau de mangan, acidul peracetic dispare pe măsură ce se formează, obținându-se numai acid acetic (v. „Acidul acetic”, p. 751).

2. *Reacții de oxido-reducere ale aldehidelor. a. Reacția Cannizzaro (1853).* Dacă se agită o aldehydă aromatică, de ex. benzaldehida, cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, se obține alcool benzilic și acid benzoic, în proporție moleculară. Reacția se formulează de obicei:



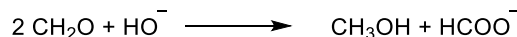
dar, având în vedere că acidul se obține sub forma sării de sodiu, este mai corectă formularea:



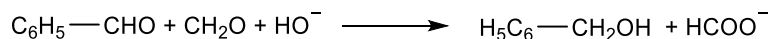
După cum se vede, în această reacție se produce oxidarea unei molecule de aldehydă pe socoteala alteia, care se reduce (disproporționare sau oxido-reducere).

Dintre aldehydele alifaticе nu pot lua parte la această reacție decât acelea care nu se condensează aldolic. Cele mai multe suferă, din cauza hidroxidului alcalin concentrat, condensări până la rășini macromoleculare (v. p. 679). Vor putea reacționa deci, după schema reacției Cannizzaro, numai aldehydele cu grupa CHO legată de un atom de carbon terțiar, cum este $(CH_3)_3C-CHO$ (v. și p. 680).

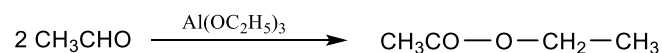
Din aceleași motive și formaldehidă reacționează ușor și dă alcool metilic și acid formic:



Într-un amestec al unei aldehide aromatice cu un exces de formaldehidă, în prezența hidroxidului de sodiu, se produce o *reacție Cannizzaro mixtă*. Aldehida aromatică este redusă până la alcool, iar cea alifatică, oxidată (Nenițescu și I. Gavăt, 1934):

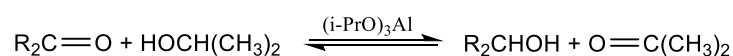


b. *Reacția Tișcenko* (1906). Aldehidele alifaticе, care nu suportă contactul cu baze tari (din cauza ușurinței cu care are loc condensarea aldolică) se transformă în esteri în prezența unor cantități catalitice de etoxid de aluminiu (p. 450):



Reacția aceasta se aplică și în industrie.

c. *Reacția Meerwein-Ponndorf-Verley* (1925). În amestecul unei aldehide cu un alcool primar sau al unei cetone cu un alcool secundar, în prezența alcoxidului de aluminiu al alcoolului respectiv, se stabilește un echilibru de oxido-reducere. Se lucrează de obicei cu alcool izopropilic și cu izopropoxid de aluminiu:



Dacă se lucrează cu un exces de alcool izopropilic și se distila încet, în timpul reacției, acetona formată, echilibrul se deplasează spre dreapta și se realizează, cu randament mare, reducerea cetonei la alcoolul *secundar* corespunzător.

Reacția aceasta (care după cum se vede nu este o reacție specifică aldehidelor, ci o reacție generală a compușilor carbonilici) are numeroase aplicații în sinteze. Ea se utilizează ori de câte ori molecula cetonei, ce trebuie redusă, conține grupe sensibile față de agenții reducători obișnuiți sau de hidrogenul molecular activat catalitic. Astfel, prin metoda Meerwein-Ponndorf-Verley se poate hidrogena aldehida crotonică, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, la alcoolul crotilic, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$, și nitro-cetone la nitro-alcoolii corespunzători.

d. *Reacția Oppenauer* (1937), inversa reacției de mai sus, constă în dehidrogenarea unui alcool secundar la cetona corespunzătoare. Drept acceptor pentru hidrogen se folosește o cetonă (acetona, ciclohexanonă) luată ca dizolvant, deci în mare exces, catalizatorul fiind *tert*-butoxidul de aluminiu sau chiar izopropoxidul de aluminiu.

e. *Mecanismul reacțiilor de oxido-reducere*. Cele mai importante informații despre mersul reacției Cannizzaro au fost obținute prin folosirea de izotopi. La efectuarea reacției în apă grea, alcoolul obținut nu conține deuteriu (legat de carbon). Dizolvantul nu ia deci parte la reacție (K. F. Bonnhoeffer, 1938). Invers, în apă obișnuită, cu benzaldehidă marcată la grupa aldehydică cu deuteriu, se obține numai deuterobenzil-alcool (Ch. R. Hauser, 1956). Se transferă deci hidrogen, de la o moleculă de aldehidă la alta:



Ca în orice oxido-reducere, în una din reacțiile elementare trebuie să se transfere o pereche de electroni de la o moleculă de aldehidă la alta. Cea mai simplă ipoteză este că cei doi electroni se transferă împreună cu nucleul de hidrogen pe care îl leagă; cu alte cuvinte se transferă un ion de hidrură, H^- (reacție analoagă cu cea observată la carbocationi; p. 400).

În anumite condiții, reacția Cannizzaro are o cinetică de ordinul III:

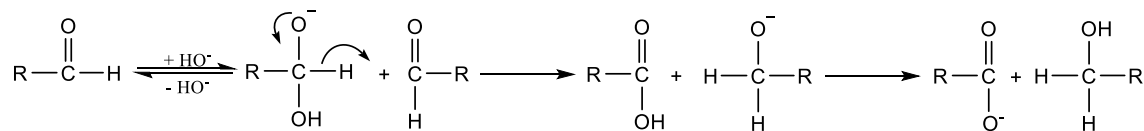
$$v = k[\text{RCHO}]^2[\text{HO}^-]$$

iar în altele de ordinul IV (Euler, 1925; Eitel, 1939; Tommila, 1942):

$$v = k[\text{RCHO}]^2[\text{HO}^-]^2$$

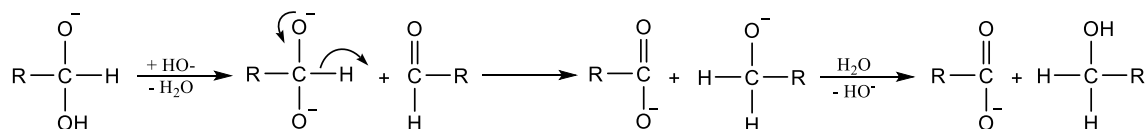
Mecanismul de reacție cel mai plauzibil (după I. P. Hammett, 1940) este următorul. Grupa carbonil (electrofilă) adăunează un ion hidroxil, într-o reacție de echilibru rapidă. Anionul format reacționează cu o a doua moleculă de

aldehidă (cinetică de ordinul III), cedându-i un ion de hidrură, într-o reacție lentă; produșii de reacție iau naștere în faza finală rapidă:

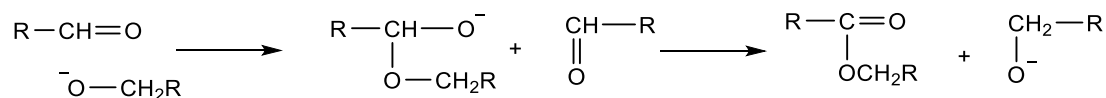


Forța motoare a reacției este energia de conjugare care se câștigă la formarea ionului carboxil; aceasta explică expulzarea ionului de hidrură.

Cinetica de ordinul IV (observată la reacția Cannizzaro a formaldehidei și a furfurolului, la concentrații mari de bază) comportă probabil un dianion, ce ia naștere prin intervenția unui al doilea ion hidroxil:



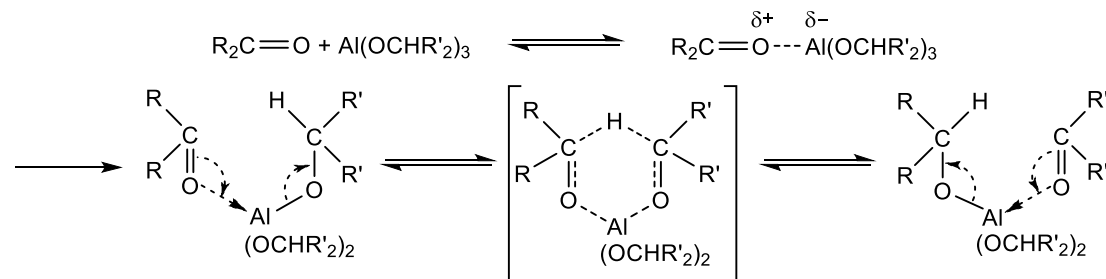
Se poate realiza o reacție de oxido-reducere a benzaldehidei, în absența apei, sub acțiunea benzilatului de sodiu, în cantități catalitice. Produsul de reacție este benzoatul de benzil, iar catalizatorul se regenerează:



Benzoat de benzil se formează și în cursul reacției Cannizzaro obișnuite a benzaldehidei, cu hidroxid de sodiu apos. (Acest ester poate fi izolat dacă se întârzie hidroliza prin scăderea temperaturii, reducerea concentrației de benzaldehidă și întreruperea reacției înainte de sfârșit; Lachman, 1923). Formarea esterului se datorește faptului că, în condițiile normale de lucru, reacția Cannizzaro a benzaldehidei este o *reacție heterogenă*. La început ea decurge în stratul apos, cu viteză mică, conform primului mecanism descris mai sus. Pe măsură ce se formează, alcoolul benzilic se dizolvă în stratul uleios de benzaldehidă, și reacția se continuă în acest strat, conform celui de-al doilea mecanism și cu viteză mult mărită (autocataliză) (M. S. Kharasch).

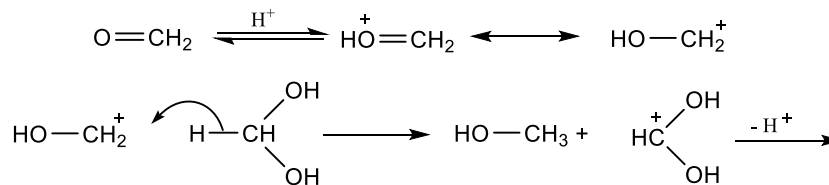
Dacă se tratează benzaldehidă, în soluție metanolică sau etanolică anhidră, cu metoxid sau etoxid de sodiu, produsul de reacție este benzoat de metil sau etil, alături de alcool benzilic.

Reacțiile de tip Meerwein-Ponndorf-Oppenauer decurg prin stări de tranziție ciclice. Acestea iau naștere datorită tendinței atomului de aluminiu de a-și completa octetul cu electroni cedați de grupa CO (R', în formulele de mai jos, reprezintă CH₃) (R. B. Woodward, 1945):

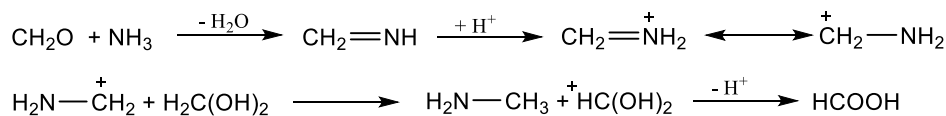


Înlocuindu-se atomul H, de la alcoolul secundar, cu D, s-a putut stabili exact că acest atom este acela care se transferă (W. E. Doering, 1953).

f. *Oxido-reduceri în mediu acid.* Sub acțiunea acidului sulfuric, formaldehida trece în metanol și acid formic, respectiv în produșii de transformare ulterioară a acestora (M. S. Nemțov, 1952):

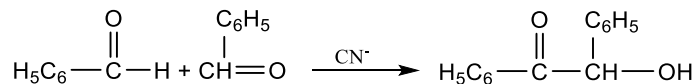


Un mecanism similar are reacția pentru prepararea aminelor alifaticе, din formaldehidă și clorură de amoniu, descrisă înainte (p. 556):



Oxido-reducerea alchidelor alifaticе poate fi realizată, în mediu apos neutru, sub acțiunea unor *enzime* care se găsesc în organe. Dacă se lasă o soluție de aldehydă în contact cu felii de ficat, ea este transformată în acidul și alcoolul corespunzător (v. vol. II).

3. *Condensarea benzoinică.* Sub acțiunea catalitică a cianurii de potasiu, la încălzire în soluție alcoolică, benzaldehida se transformă în *benzoină*, un ceto-alcool aromatic (Liebig și Wohler, 1834). Reacția este formal o adiție:



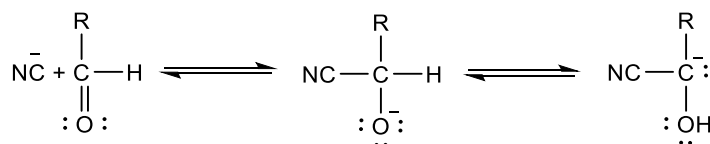
Condensarea benzoinică este o cataliză specifică a ionului CN^- . Nici acidul cianhidric nedisociat, nici cianura mercurică (neionizată), nici cianurile complexe nu catalizează reacția. De asemenea hidroxidul de sodiu nu influențează viteza de reacție.

Măsurătorile cinetice au arătat că reacția este de ordinul I față de ionii cian și, la concentrație constantă de ioni cian, de ordinul II față de aldehydă. Ecuația cinetică de viteză este deci:

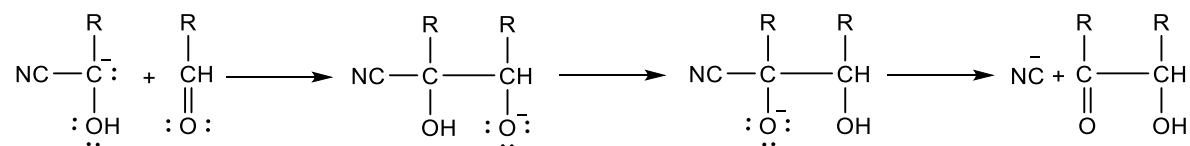
$$v = k[\text{RCHO}]^2[\text{CN}^-]$$

Viteza este aceeași cu cianură de sodiu, potasiu sau bariu.

Mecanismul de reacție (după Lapworth, 1903; confirmat recent de R. L. Schowen, 1971) se explică prin formarea unui intermediar, un produs de adiție al ionului cian la grupa carbonil. Ionul intermediar, astfel format, suferă o izomerizare prototropică datorită acțiunii activante (acidifiante) a grupei CN asupra atomului de hidrogen din poziția a ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$):



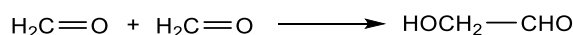
Urmează o condensare a acestui anion, prin atac nucleofil, cu o moleculă de aldehydă, urmată sau însoțită de eliminarea ionului cian:



Reacțiile lente, determinante de viteză, sunt izomerizarea prototropică a ionului de cianhidrină și reacția acestui ion cu aldehyda.

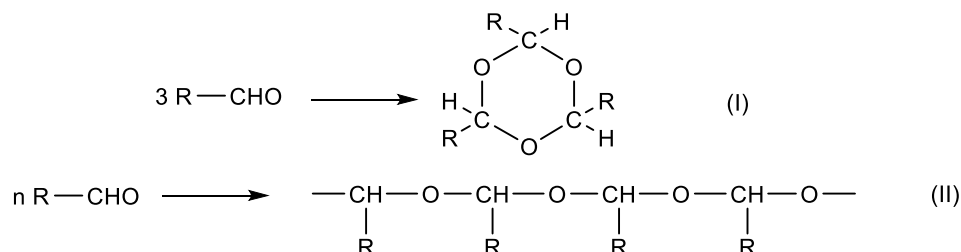
Numai aldehydele aromatice (cu excepția nitrobenzaldehydelor) reacționează în modul acesta, sub influența ionului cian. Aldehydele alifatice suferă, sub acțiunea cianurilor alcaline, numai condensare aldolică.

Singură formaldehydă suferă o condensare similară, sub influența hidroxidului de calciu (A. M. Butlerov, 1861), ducând la *glicolaldehydă*:



Reacția aceasta nu este o cataliză bazică, ci o cataliză specifică la care participă și cationul. Catalizatorul cu mult cel mai activ este hidroxidul de taliu, TlOH, în timp ce hidroxizii alcalini sunt inactivi (E. Pfeil, 1952). Glicolaldehyda formată se condensează cu ea însăși, după schema aldolică, sub acțiunea catalitică a ionilor hidroxil, dând monozaharide (vol. II).

4. *Polimerizarea aldehydelor*¹ Aldehydele se pot polimeriza în două moduri diferite, trimolecular și polimolecular:



Polimerii trimoleculari (I) sunt substanțe unitare, cu molecule mici identice între ele, caracterizate prin constante fizice (punct de topire, punct de fierbere) definite. Polimerii polimoleculari (II) sunt substanțe neunitare, compuse dintr-un amestec de polimer-omologi (v. p. 278), deosebiți între ei prin gradul de polimerizare n . Acești polimeri aciclici sunt compuși din macromolecule filiforme, corespunzând formulei de mai sus.

Numai aldehydele alifatice au tendința de a se polimeriza. Aldehydele aromatice, cu grupa CHO legată direct de un nucleu aromatic, nu se polimerizează; cele având grupa aldehydică legată

¹ Dacă definim polimerizarea ca un proces în care n molecule de A se leagă covalent spre a da A_n (v. p. 262), atunci și condensarea aldolică se încadrează în această definiție. În seria aldehydelor se întrebuințează totuși termenul de *condensare*, pentru reacțiile în care se creează o nouă legătură C—C, iar *polimerizare*, numai pentru reacțiile în care se încheie legături C—O.

de o catenă laterală, cum este fenilacetaldehida, $C_6H_5CH_2CHO$, se comportă însă la fel ca aldehydele alifatiche. Formaldehida formează de preferință polimeri aciclici. Trimerul formaldehidei se obține numai în condiții speciale. Dimpotrivă, celelalte aldehyde formează mai ușor trimeri decât polimeri.

Reacțiile de polimerizare ale aldehydelor sunt catalize generale prin acizi și prin baze (în special prin acizi). Chiar polimerizările în aparență spontane sunt provocate probabil de urme de acizi sau de apă.

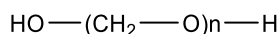
a. Polimerizarea formaldehidei. Se cunosc mai multe *poliformaldehyde*, deosebite prin modul de preparare și prin proprietățile lor, formate toate după schema de condensare II și conținând deci molecule filiforme în care o grupă CH_2 alternează cu un atom de O. Aceste poliformaldehyde se deosebesc prin gradul de polimerizare și prin grupele marginale.

În stare gazoasă, formaldehida este (relativ) stabilă numai dacă a fost uscată cu mare grijă și este conținută în vase curățate în mod special. Chiar în această stare se polimerizează însă încet. Urmele de apă și alte impurități provoacă o polimerizare rapidă. (După cum se va vedea mai departe, apa intră în molecula polimerului.)

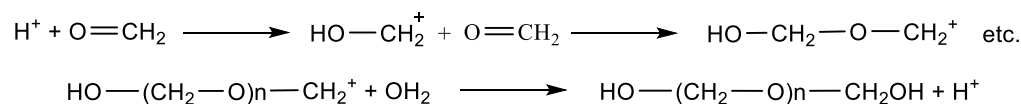
În stare lichidă, polimerizarea are loc încet, chiar la -80° . La punctul de fierbere (-19°), polimerizarea decurge violent, fiindcă degajarea de căldură este mare (36,7 kcal/mol). Din cauza aceasta, formaldehida nu poate exista, în stare monomeră, decât un timp scurt.

Poliformaldehyde cu grade de polimerizare mici. Următorii polimeri ai formaldehidei se obțin din soluția apoasă a acesteia: α -*Polioximetilena* se prepară prin tratarea soluțiilor apoase de formaldehidă, cu hidroxizi de Na, K, Ca etc., solizi. β -*Polioximetilena* se formează din soluția de formaldehidă, prin adăugare de acid sulfuric concentrat. ν -*Polioximetilena* se precipită, cu acid sulfuric concentrat, din soluții conținând și alcool metilic. În sfârșit, *paraformaldehyda* (numită adesea greșit și trioximetilenă), produsul industrial obișnuit, se fabrică, în mari cantități, prin evaporarea soluțiilor apoase de formaldehidă, în vid. Toți acești polimeri se prezintă sub formă de pulberi, fără structură cristalină aparentă (deși cu ajutorul razelor X se recunoaște prezența unor molecule filiforme). Paraformaldehyda este un amestec de polimeri-omologi (p. 278) cu grade de polimerizare de 10–50; cele trei polioximetilene hemicoloide, α , β și ν , au grade de polimerizare cuprinse între 50 și 100. Prin încălzire la 140 – 160° , paraformaldehyda se depolimerizează fără a se topi, dând formaldehida monomeră gazoasă. Depolimerizarea se produce și la temperatură mai joasă, în prezența anumitor reactivi; pe această proprietate se bazează utilizarea paraformaldehydei, în locul formaldehydei monomoleculare, în multe reacții.

Diferențele de proprietăți între diferitele polioximetilene se datoresc mai ales grupelor terminale ale catenei. În α -polioximetilenă și în paraformaldehydă, valențele marginale ale catenei sunt saturate prin elementele apei, H și OH; formula generală a acestor polimeri este deci aceea a unui hidrat de polioximetilenă:

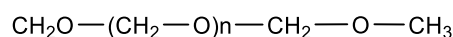


Mecanismul reacției de polimerizare, în cataliză acidă, este următorul:



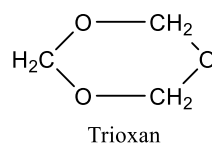
Așadar, în timpul polimerizării se înglobează în macromoleculă și o moleculă de apă.

β -Polioximetilena are o compoziție asemănătoare cu a α -polimerului, dar conține mici cantități de acid sulfuric, legat poate ca ester sulfuric de unele dintre grupele OH marginale. ν -Polioximetilena este un eter dimetilic:

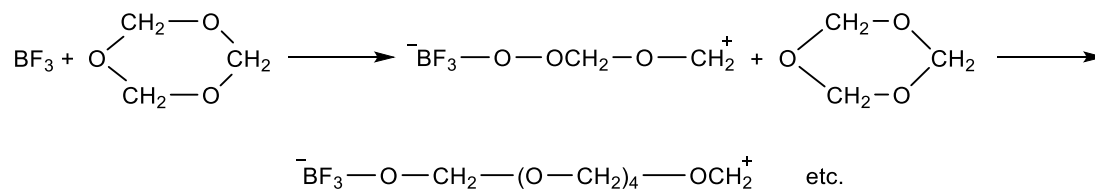


Aceste diferențe de structură explică și diferențele de proprietăți dintre diversele polioximetilene: astfel, paraformaldehida, precum și α - și β -polioximetilena se depolimerizează, parțial, chiar la temperatura camerei (miros de formaldehidă). Se depolimerizează apoi când sunt încălzite cu apă, dând o soluție de formaldehidă, și reduc soluția alcalină de azotat de argint (formare de CH_2O liberă). ν -Polioximetilena, fiind un eter stabil, nu arată niciuna dintre aceste proprietăți. Depolimerizarea se produce însă aici la încălzire cu acizi diluați, care hidrolizează grupele eterice.

Trioxanul sau trioximetilena propriu-zisă, produsul polimerizării trimoleculare a formaldehidei, se obține prin încălzirea paraformaldehidei cu puțin acid sulfuric, în vase închise. De asemenea se depune din formaldehidă monomoleculară gazoasă, când aceasta se obține prin depolimerizarea unui polimer conținând acid, cum este β -polioximetilena. Formează cristale frumoase, cu miros plăcut, solubile în apă; p.t. 64° ; p.f. 115°



Poliformaldehida macromoleculară. Polimerul obținut la -80° , din formaldehidă lichidă, este o masă transparentă, dură, din care se pot trage fire și lamina filme. Aceste proprietăți indică macromolecule filiforme, cu grad de polimerizare mare. Substanța a fost numită (de Staudinger) *eu-polioximetilenă*. Deși polimerizarea formaldehidei are loc și spontan, la temperatură joasă, ea este mai ușor de dirijat în prezență de catalizatori bazici (amine, fosfine, compuși organo-metalici) (Du Pont). Se obțin, de asemenea, polimeri macromoleculari ai formaldehidei din trioxan și promotori de polimerizare cationică (catalizatori Friedel-Crafts) (W. Kern, 1959):

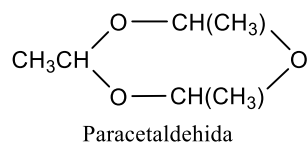


Se fabrică poliformaldehidă macromoleculară sub numele de Delrin sau Cenco. Produsul (p.t. 175° și densitatea 1,42) este incolor, inodor și are o bună rezistență mecanică.

Poliformaldehydele de tipul paraformaldehidei sunt nestabile din cauza grupelor marginale CH_2OH , care fac posibilă eliminarea de molecule de formaldehidă. Mărirea macromoleculor, în polimerii macromoleculari, produce o

stabilizare prin scăderea grupelor marginale hidroxil. O stabilitate bună se obține însă numai prin blocarea grupelor marginale, fie prin eterificare, fie (după cum se procedează în tehnică) prin combinare cu izocianați (un reactiv specific al grupelor alcoolice; v. p. 849).

b. Polimerizarea acetaldehidei. Acetaldehida, spre deosebire de formaldehidă, se poate conserva indefinit, când este pură. Cu puțin acid sulfuric sau clorhidric concentrat, ea se transformă, în reacție violentă, după schema I, într-un trimer, *paracetaldehida* sau *paraldehida*:



Această polimerizare decurge până la stabilirea unui echilibru; la 50° (în prezența unui catalizator acid), amestecul în echilibru conține cca. 40% polimer și 60% monomer. La temperatură joasă, echilibrul este deplasat înspre polimer (reacția de polimerizare fiind exotermă).

Paraldehida pură (obținută prin distilarea amestecului de echilibru, după neutralizarea catalizatorului) se depolimerizează, până la stabilirea echilibrului, când vine în contact cu un catalizator acid. Când se introduce în paraldehidă pură o urmă de clorură de acetyl (catalizator acid), se observă o scădere a temperaturii, datorită faptului că depolimerizarea care se produce (până la stabilirea echilibrului) este o reacție endotermă. Dacă se distilă încet paraldehida cu o urmă de acid, ea poate fi transformată cantitativ în acetaldehidă, care distilă din amestecul de echilibru pe măsură ce se formează, deplasând echilibrul. Reacția aceasta se utilizează, în laborator, pentru a obține repede acetaldehidă.

Paracetaldehida este o substanță unitară, cu p.t. 10° și p.f. 124°.

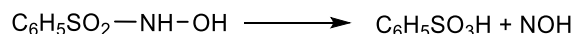
În reacția de polimerizare cu acizi a acetaldehidei se formează întotdeauna, și anume în cantitate mai mare la temperatură mai joasă, alături de paraldehidă, și un alt polimer, solid, *metaldehida*. Aceasta este un tetramer ciclic, construit în mod similar cu trimerul. Un polimer macromolecular, cu molecule filiforme, al acetaldehidei se obține prin răcirea monomerului pur la -120°. La dezghețare se obține un lichid vâscos, din care apa precipită polimerul. Acesta se obține și direct din acetaldehidă, prin polimerizare cu oxid de aluminiu, la temperatură joasă.

5. *Reacții analitice de recunoaștere ale aldehydelor.* În analiza funcțională organică, după ce s-a constatat prezența grupei carbonil într-o moleculă, de ex. prin obținerea unui produs de condensare cu un compus azotat (v. p. 695), se poate utiliza una dintre reacțiile următoare pentru a identifica grupa aldehydică:

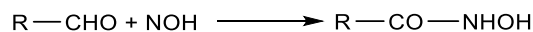
a. *Reducerea ionilor metalelor grele în soluție alcalină.* După cum s-a arătat mai sus (p. 698), aldehydele reduc soluțiile amoniacale de săruri de argint, conținând hidroxid de sodiu, din care depun metalul sub forma unei oglinzi. La fel aldehydele reduc soluțiile alcaline ale ionului cupric, de ex. soluția Fehling conținând sulfat de cupru, hidroxid de sodiu și tartrat de sodiu (care formează un complex solubil cu ionul cupric). Din aceste soluții, aldehydele (dar și alți agenți reducători) precipită oxid cupros. Cetonele nu au proprietăți reducătoare.

b. *Reacția Schiff.* O soluție apoasă diluată de pararosanilină, decolorată cu bioxid de sulf, se colorează intens roșu cu aldehydele (violet cu formaldehida). Reacția este specifică aldehydelor.

c. *Reacția Angeli-Rimini*. Acidul benzensulfon-hidroxic (obținut din hidroxilamină și benzensulfoclorură; v. și p. 532) se descompune în soluție bazică, punând în libertate, după cum se admite de obicei, radicalul nitroxil:

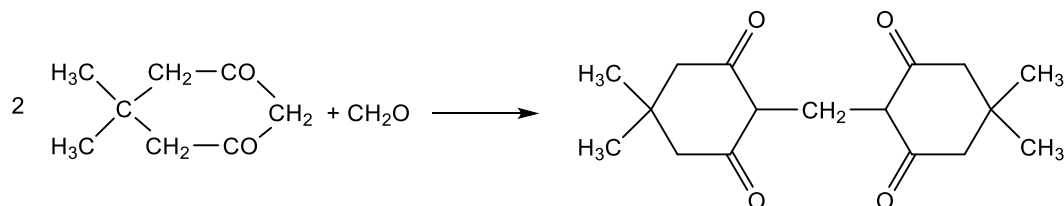


Acesta reacționează cu alchidele dând un acid hidroxic:



Acizii hidroxic formează cu acetatul cupric complecși colorați albastru intens.

d. *Dimetil-dihidroresorcina* sau *dimedona* se condensează (trimolecular) cu alchidele, deosebit de ușor cu formaldehidă, chiar în soluție diluată, și dă cantitativ un precipitat insolubil, care se poate determina gravimetric:



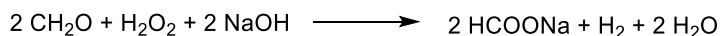
Alchide mai importante. *Metanalul, formaldehida*, CH_2O , (descoperită de A. M. Butlerov, prin hidroliza diiodmetanului) se prepară industrial prin dehidrogenarea alcoolului metilic, cu un catalizator de cupru (v. p. 663). Formaldehida gazoasă, care se formează în această reacție, nu se poate conserva, din cauza ușurinței cu care se polimerizează. De aceea gazul (care mai conține puțin metanol) se introduce în apă, obținându-se o soluție de cca. 40%, cunoscută sub numele de „formol”. Soluția aceasta are un puternic miros de formaldehidă.

Se mai fabrică formaldehidă și prin oxidarea parțială a metanului (p. 662).

În soluția apoasă, cea mai mare parte din formaldehidă este conținută sub formă de hidrat, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ (v. p. 672), și de polimeri cu grad de polimerizare mic, hidratați, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, în echilibru cu monomerul. Astfel se explică faptul că, la evaporarea soluției apoase de formaldehidă, nu distilă această alchidă, cu toate că ea are un punct de fierbere scăzut, ci distilă apă (cu puțină formaldehidă), așa că se poate concentra soluția de formaldehidă până la 80%. Prin evaporarea soluției de formaldehidă, se obține paraformaldehida (v. mai sus).

Formaldehida este mai reactivă decât celelalte alchide, după cum s-a văzut și din tendința ei mai mare de a se polimeriza.

Pentru determinarea cantitativă a formalhidei se utilizează o reacție specifică cu apa oxigenată, în prezența hidroxidului de sodiu:



Cantitatea de hidroxid de sodiu, consumată în această reacție, se determină alcalimetric.

Formaldehida are numeroase întrebuințări. Pentru microorganisme, formaldehida este un toxic puternic, de aceea servește ca dezinfectant, fie în stare de gaz (obținut prin încălzirea paraformaldehidei pe o placă metalică), fie în soluție. Formaldehida denaturează proteinele,

transformându-le într-o masă cornoasă. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ei la conservarea preparatelor anatomice și aplicarea formaldehidei în tăbăcărie și în fotografie (întărirea stratului de gelatină).

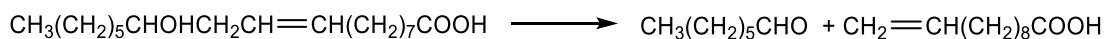
Cantități mari de formaldehidă se consumă în industria rășinilor sintetice, cum sunt bachelita (obținută din fenol și formaldehidă), rășinile carbamidice (uree și formaldehidă) și galalita (caseină și formaldehidă).

Formaldehida este apoi o materie primă pentru numeroase sinteze în laborator și în industrie descrise mai sus. Vom aminti hexametilentetramina, rongalita, metilamina și difenildiaminometanul. Servește, de asemenea, în multe sinteze de coloranți și medicamente.

Etanalul, acetaldehida, CH_3CHO , lichid, p.f. $+21^\circ$, se prepară din etanol, prin oxidare cu dicromat de potasiu și acid sulfuric sau prin dehidrogenare catalitică. Singurul procedeu de preparare aplicat în industrie este cel bazat pe adiția apei la acetilenă, în prezența sărurilor de mercur, fiindcă pornește direct de la materii prime anorganice, cărbune și var.

Acetaldehida servește la prepararea acidului acetic prin oxidare, a acetatului de etil prin acțiunea catalitică a alcoxidului de aluminiu și a met- și paraldehydei. Ultima constituie un bun mijloc pentru transportul aldehidei, fiind mai puțin volatilă și fiind ușor de depolimerizat. Acetaldehida se întrebuințează la fabricarea etanolului prin hidrogenare. Din acetaldehidă se fabrică alcoolul n-butilic, un dizolvant important, trecându-se întâi în aldehydă crotonică, care apoi se hidrogenează catalitic (în fază de vapori, cu Ni, la 180°). Prin hidrogenarea aldolului se obține 1,3-butilenglicolul.

Dintre aldehidele superioare, menționăm *heptanalul* sau *oenantolul*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$, care se obține (alături de acidul undecilic) prin distilarea sub presiune scăzută a uleiului de ricin (descompunere termică a acidului ricinoleic):



Oenantolul servește în parfumerie, și tot în acest scop se întrebuințează și aldehidele cu catene normale de 8, 9, 10, 11 și 12 atomi de carbon, dintre care primele trei se găsesc în uleiurile eterice de lămâie, de trandafir și de neroli și se prepară și sintetic. Au un miros plăcut de flori.

Benzaldehida, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, lichid incolor, uleios, cu p.f. 180° , este capul seriei aldehidelor aromatice și cea mai importantă dintre ele. Se găsește în migdalele amare sub forma unei combinații cu acid cianhidric și cu un zahăr, o glucozidă, amigdalina. Din aceasta s-a izolat, întâia oară, benzaldehida, în prima jumătate a secolului trecut, prin hidroliză și distilare cu vapori de apă (v. p. 7). Mirosul migdalelor amare se datorește benzaldehidei.

Benzaldehida se prepară industrial prin hidroliză clorurii de benziliden cu lapte de var (p. 663), carbonat de sodiu sau acid sulfuric, și prin hidroliză însoțită de oxidare ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a clorurii de benzil. Pentru purificare se întrebuințează combinația bisulfitică.

Benzaldehida servește pentru prepararea unor coloranți (verdele malachit) și în parfumerie (săpun). De asemenea se întrebuințează la prepararea acidului cinamic (p. 685) și în alte sinteze.

p-Izopropilbenzaldehida, cuminaldehida sau cuminolul, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (v. constantele p. 671), cu același schelet hidrocarbonat ca cimenul (p. 329), este componenta principală a uleiului eteric obținut prin distilarea cu vapori de apă a semințelor de chimion (*Cuminum cimum*) și se mai găsește și în alte uleiuri eterice.

Cetone mai importante. Propanona, acetona, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ este un lichid incolor, p.f. 56° , miscibil cu apa în orice proporție.

Se prepară industrial pe următoarele căi descrise anterior: *a.* prin distilarea uscată a lemnului; *b.* prin distilarea uscată a acetatului de calciu, și anume a produsului brut (calce cenușie) obținut prin neutralizarea oțetului de lemn de la distilarea lemnului; *c.* prin descompunerea catalitică a acidului acetic cu diverși catalizatori (carbonat de calciu, oxid de aluminiu, toriu, uraniu, zinc, fier sau mangan); *d.* prin fermentarea zaharurilor provenite din cereale sau a melasei, cu *Bacillus acetobutylicus* (produs secundar, 1-butanol) sau cu *Bac. macerans* (produs secundar, etanol); *e.* prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului izopropilic; *f.* alături de fenol prin autoxidarea cumenului; *g.* un alt procedeu industrial pornește de la acetilenă, chiar diluată, care se trece împreună cu vapori de apă peste un catalizator compus din oxizi de fier și de zinc, la 470° :

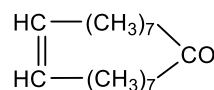


Acetona este utilizată pe scară mare ca dizolvant, de ex. în cilindri de oțel pentru acetilenă comprimată, pentru mătase și lacuri de acetat de celuloză, pentru lacuri și filme de nitroceluloză, pentru fabricarea uleiurilor de uns de calitate etc. Acetona mai servește apoi ca materie primă pentru fabricarea diacetonalcoolului și a oxidului de mesitol (dizolvant), a cetenei, a metacrilatului de metil (monomerul sticlei plexi), a cloroformului etc;

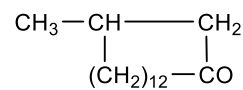
Butanona, metil-etil-cetona, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, p.f. 80° , poate înlocui acetona în multe din întrebuințările ei ca dizolvant (v. p. 410). Se obține, alături de acetona, la distilarea uscată a lemnului și din 2-butanol prin dehidrogenare catalitică.

Dintre cetonele ciclice, ciclohexanona (v. constantele p. 671), care se obține prin dehidrogenarea ciclohexanolului sau prin oxidarea ciclohexanului, servește ca materie primă pentru fabricarea fibrei capron și a acidului adipic (materie primă pentru fibra nylon).

Cetonele derivând de la cicloalcanii cu inele mari se găsesc în unele secreții animale. Cibetona este componenta principală a cibetului (secretat de pisica de ciber, *Viverra civeta*, trăind în Abisinia), iar muscona a moscului (secretat de animalul de mosc, *Moschus moschiferus*). Cibetona conține un inel de 17 atomi de carbon și o dublă legătură, muscona un inel de 15 atomi și o grupă metil (Ruzicka):



Cibetona

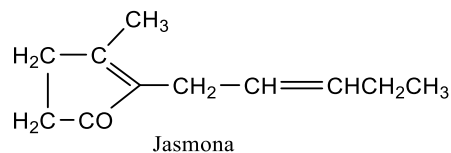


Muscona

Structura acestor combinații a fost stabilită prin oxidare. Din cibetonă se obțin trei acizi dicarboxilici: acidul pimelic, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, acidul suberic, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, și acidul acelaic, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, care provin din ruperea inelului la dubla legătură și lângă carbonil, precum și un acid ceto-dicarboxilic, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{COOH}$. Ambele aceste cetone macrociclice au fost obținute prin sinteză (V. Prelog; A. Stoll).

Cibetul și moscul sunt mult apreciate în parfumerie. În urma stabilirii structurii compușilor naturali cu miros de mosc, s-a introdus în parfumerie, sub numele de exaltonă, un produs sintetic cu structură asemănătoare musconei, ciclopentadecanona (obținută prin metoda arătată la p. 245).

Jasmona, cu structura de mai jos, este principiul parfumat din uleiul de iasomie (*Jasminum grandiflorum*).



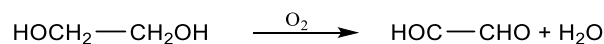
Cetonele aromatice sunt ușor accesibile prin sinteza Friedel-Crafts (p. 666). *Metil-fenil-cetona* sau *acetofenona*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, fabricată, conform unui procedeu industrial recent, prin oxidarea etilbenzenului cu aer (p. 662), dă prin hidrogenare feniletanolul.

Difenil-cetona, *benzofenona*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, cristalizează dimorf (forma nestabilă are p.t. 27° , cea stabilă 49°). Din cauza vecinătății grupelor fenil, grupa carbonil este mai puțin reactivă: benzofenona nu adăunează acid cianhidric și bisulfid de sodiu, iar oxima și hidrazona se formează mai greu, numai la încălzire.

2. COMBINAȚII DI- ȘI POLICARBONILICE

Dialdehidele și *dicetonele* au unele proprietăți diferite de ale compușilor monocarboxilici, proprietăți provocate de influența reciprocă a grupelor carbonil. Natura și intensitatea acestei influențe variază cu poziția relativă a celor două grupe în moleculă. De aceea, combinațiile dicarbonilice se împart în; combinații 1, 2- sau α -dicarbonilice, 1, 3- sau β -dicarbonilice, 1, 4- sau ν -dicarbonilice etc.

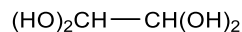
Combinații 1,2-dicarbonilice. *Glioxalul*, $\text{OHC}-\text{CHO}$, cea mai simplă dialdehidă, se obține prin oxidarea etanolului cu bioxid de seleniu sau pornind de la tetraclorețan, $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$, care tratat cu acid sulfuric fumans dă un sulfat cristalizat, $\text{SO}_4\text{CH}-\text{CHO}_4\text{S}$, iar acesta se hidrolizează cu apă. Glioxalul se formează și în ozonoliza hidrocarburilor aromatice (p. 306). Un procedeu semiindustrial pentru obținerea glioxalului constă în oxidarea glicolului cu aer peste un catalizator de cupru, la $250-300^\circ$:



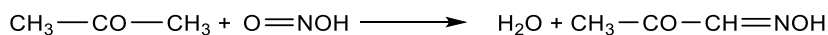
Soluțiile apoase ale glioxalului se transformă, la evaporare, în polimeri, și anume fie într-un trimer, fie în paraglioxal, un produs de tipul paraformaldehidei.

Glioxalul monomer se prepară, din acești polimeri, prin distilare cu pentoxid de fosfor. El este un lichid galben, cu p.t. 15° și p.f. 51° , care se polimerizează ușor.

Culoarea galbenă a glioxalului se datorește existenței în moleculă a două grupe carbonil conjugate, $O=C-C=O$, și se întâlnește la toți derivații dicarbonilici cu această structură. Glioxalul este ușor solubil în apă. În soluție apoasă este incolor, din cauza formării unui hidrat, cu formula probabilă (v. și hidratul cloralului, p. 673):



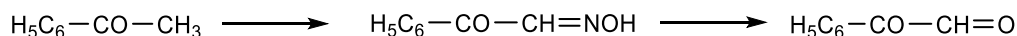
Metilglioxalul, aldehida piruvică, $CH_3-CO-CHO$, simultan aldehydă și cetonă, se obține pornindu-se de la acetona prin condensare cu acid azotos:



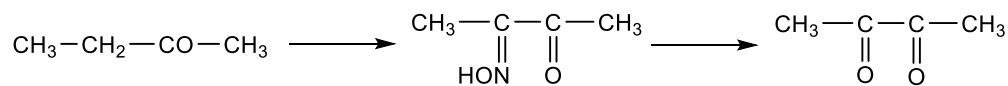
Se obține astfel izonitrozoacetona, care este oxima metilglioxalului și poate fi transformată în acest compus prin hidroliză cu acizi diluați.

Nitrozarea cetonelor este o reacție generală și se realizează fie în cataliză acidă (HCl), prin tratarea directă a cetonei cu acid azotos la rece, fie în cataliză bazică, prin reacția cetonei cu esterii ai acidului azotos (nitrit de metil sau de izoamil) în prezența etoxidului de sodiu. Grupa izonitrozo intră la grupa CH_2 sau CH_3 , din imediata vecinătate a carbonilului.

Prin nitrozarea acetofenonei se obține, în mod asemănător, izonitrozo-acetofenona care, prin hidroliză, trece în *fenilglioxal* sau *benzoilformaldehidă*:

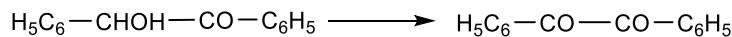


Această metodă se poate aplica și la prepararea dicetonelor. *Butandiona* sau *diacetilul* se obține pornindu-se de la metil-etil-cetonă, trecând prin izonitrozo-metil-etil-cetonă:



Diacetilul este un lichid galben, cu p.f. 88° , care se găsește în cantități mici în unele uleiuri eterice (cuișoare) și în unt, a cărui aromă o determină.

Benzilul, cea mai simplă 1,2-dicetonă din seria aromatică, se formează prin oxidarea benzoinei cu acid azotic sau cu soluție Fehling:

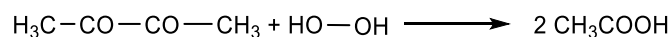


Benzilul formează cristale de culoare galbenă, mai deschisă decât a dialdehidelor și a dicetonelor alifatică; p.t. 95° .

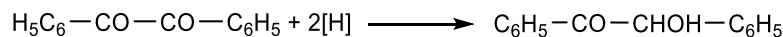
Proprietăți chimice. În compușii 1, 2-dicarbonilici, grupele carbonil sunt deosebit de reactive, ceea ce se vede și din ușurința cu care se polimerizează dialdehidele.

Compușii din această clasă dau, în general, toate reacțiile monoaldehidelor și monocetonelor: de ex. reacția cianhidrină, reacția cu bisulfitul de sodiu, condensarea aldolică, formarea de oxime, fenilhidrazone etc. (Excepție fac dicetonele aromatice de felul benzilului, care au o reactivitate ceva mai mică). Se observă însă și unele reacții specifice, determinate de prezența celor doi carbonili.

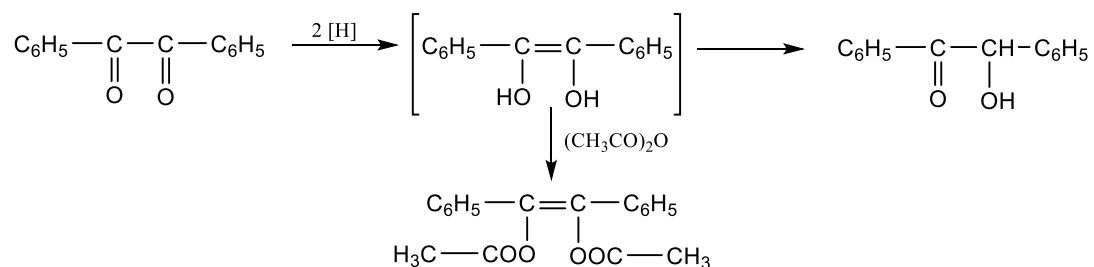
1. Legătura dintre grupele carbonil se rupe oxidativ deosebit de ușor, cu apă oxigenată:



2. Reducerea α -dicetonelor duce la ceto-alcooli: din benzil, de ex., se obține benzoină:

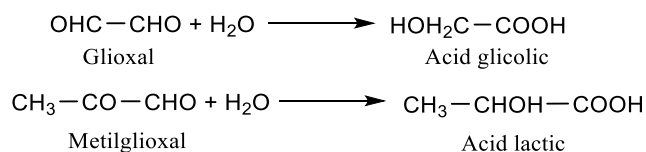


Sistemul de duble legături conjugate al celor doi carbonili adăunează hidrogenul în poziția 1, 4. Diolul nesaturat care se formează (în cazul benzilului, dihidroxistilbenul) nu se poate însă izola, fiindcă se izomerizează:

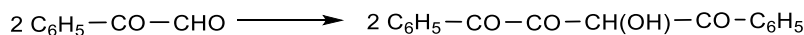


Dovada formării intermediare a acestui diol a fost adusă prin executarea reducerii (cu zinc și acid sulfuric) în mediu de anhidridă acetică, în care diolul se acetilează pe măsură ce se formează (Thiele). Diacetil-derivatul se obține în două forme stereoizomere *cis-trans*.

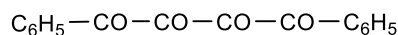
3. Aldehidele 1,2-dicarbonilice suferă, în soluție alcalină, o reacție Cannizzaro intramoleculară, care duce la hidroxi-acizi:



4. Fenilglioxalul dă, sub influența catalitică a cianurii de potasiu, o condensare de tip benzoinic, în totul asemănătoare cu a aldehidelor aromatice (p. 703):

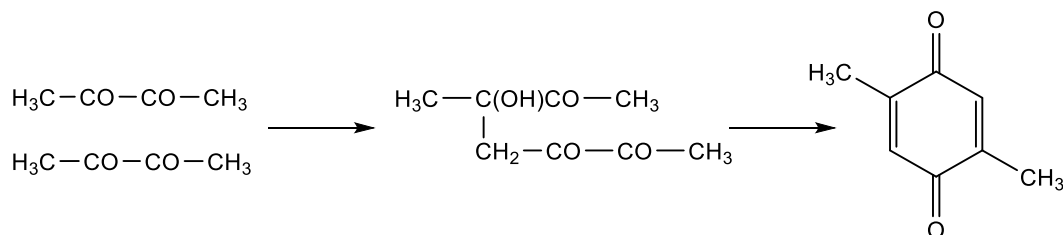


Produsul acestei reacții, *benzoilformoina*, trece prin oxidare cu acid azotic (în același mod ca benzoina) în *difenil-tetracetonă*:

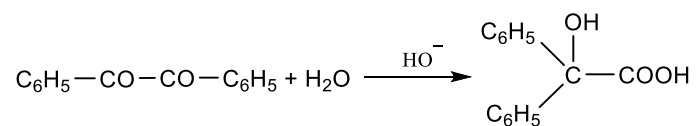


Substanța aceasta formează un monohidrat galben, cristalizat, cu p.t. 88°, care pierde la încălzire apă și se transformă în tetracetonă liberă. Aceasta are o culoare roșie. Expusă la aer, tetracetonă absoarbe apă și dă din nou monohidratul.

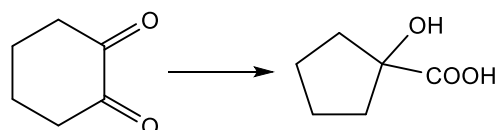
5. 1,2-Dicetonele alifaticе se condensează, în prezența alcaliilor diluate, după schema aldolică-crotonică, dând compuși ciclici. Din diacetil se obține *2,5-dimetilchinona* (xilochinona):



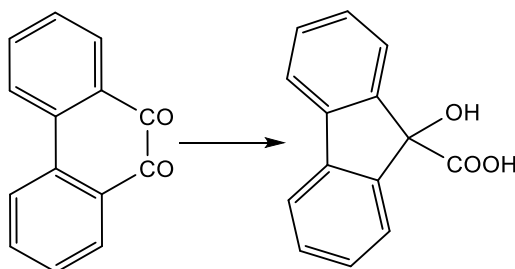
6. *Transpoziția benzilică* este o reacție caracteristică a 1,2-dicetonelor. Benzilul, încălzit cu hidroxid de sodiu diluat, trece ușor și cu randament mare în acidul hidroxi-difenilacetic sau *acidul benzilic* (Liebig, 1838):



Transpoziția benzilică la dicetonele ciclice, cum este ciclohexandiona-1,2, este însoțită de o îngustare a ciclului (O. Wallach, 1916):

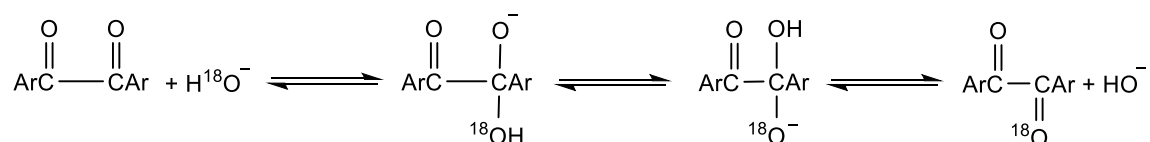


Asemănătoare este transpoziția fenantren-chinonei (p. 354), prin care se formează un hidroxi-acid din seria fluorenelui (p. 370):



Mecanismul transpoziției benzilice este în prezent complet lămurit:

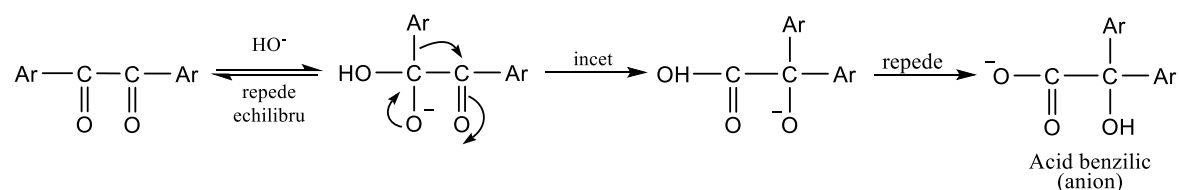
Benzilul schimbă oxigenul său, în contact cu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, cu viteză mai mare decât viteza transpoziției. Aceasta dovedește stabilirea unui echilibru preliminar (H. C. Urey, 1938):



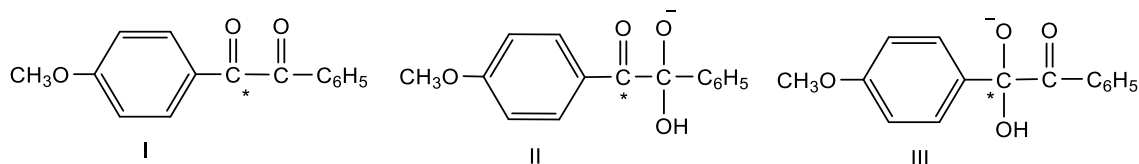
Măsurătorile de viteză de reacție au arătat că transpoziția benzilică este o reacție bimoleculară (ireversibilă), de ordinul I față de benzil și tot de ordinul I față de ionul hidroxil (F. H. Westheimer, 1936):

$$\frac{d[\text{ac. benzilic}]}{dt} = k_2[\text{benzil}][\text{HO}^-]$$

Rezultă de aici următorul mecanism de reacție (propus de C. K. Ingold, 1928):



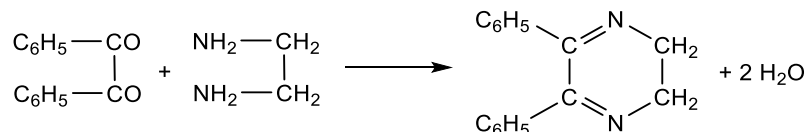
Lucrându-se cu p-metoxibenzil, marcat la una din grupele CO cu ^{14}C (I), s-a constatat că grupa fenil migrează de două ori mai repede decât grupa p-metoxifenil (J. O. Roberts, 1951). Acest rezultat este surprinzător, la prima vedere, fiindcă în transpoziția pinacolică (în care migrează, ca și în cazul de față, grupe alchil sau aril, împreună cu cei doi electroni de legătură) grupa p-metoxifenil migrează mult mai repede decât fenilul (p. 474). În realitate, diferența de viteză de reacție observată nu are nicio legătură cu „aptitudinile de migrare” presupuse ale celor două grupe aril, ci dovedește numai că intermediarul II este mai stabil și se formează în proporție mai mare decât III:



Explicația aceasta este complet plauzibilă, căci grupa CO marcată este mai bogată în electroni, din cauza vecinătății cu grupa metoxil donoare de electroni, și din cauza aceasta este mai puțin electrofilă decât grupa CO vecină.

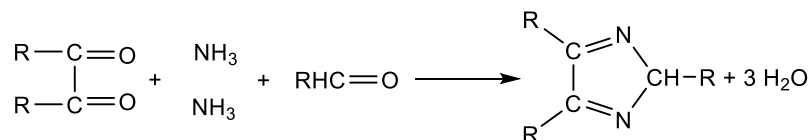
Prin tratarea benzilului cu metoxid de potasiu, în soluție de metanol, sau cu terț-butoxid de potasiu, în soluție de tert-butanol se produce o transpoziție de același tip ca în soluție apoasă, dar se obțin esterii acidului benzilic cu alcoolii respectivi (W. E. Doering, 1956).

7. *Sinteze de compuși heterociclici.* Compușii 1, 2-dicarbonilici se condensează ușor cu 1, 2-diamine primare, dând derivați ai pirazinei. Benzilul dă cu etilendiamina, 2,3-difenil-dihidropirazina:

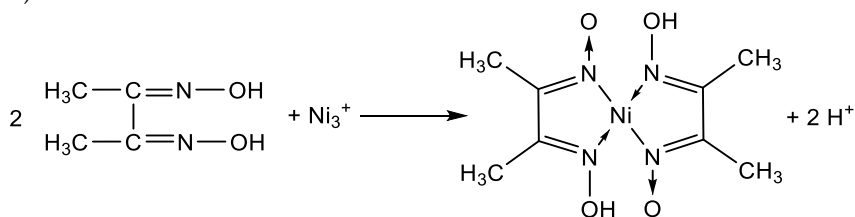


Cu 1,2-fenilendiamina, compușii 1,2-dicarbonilici se condensează în mod similar, dând derivați ai *chinoxalinei*, după cum s-a formulat în alt loc (p. 574).

Cu amoniac și aldehide, compușii 1, 2-dicarbonilici trec în derivați ai *imidazolului* sau *glioxalina*:

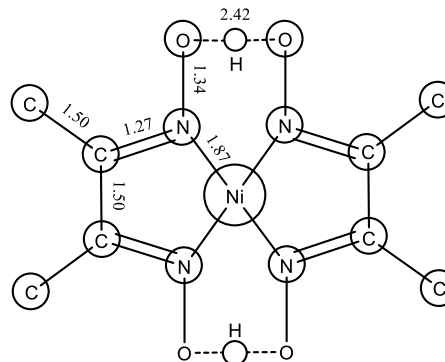


8. *Complecși metalici.* Derivații funcționali azotați ai dialdehidelor și ai dicetonelor formează, cu metalele, combinații complexe interne. Interes deosebit pentru chimia analitică prezintă *diacetildioxima* sau *dimetilglioxima* (obținută din izonitrozo-metil-etil-cetonă, descrisă mai sus, și hidroxilamină). Aceasta formează cu ionii de nichel un precipitat insolubil de culoare roz (L. A. Ciugaev, 1906):

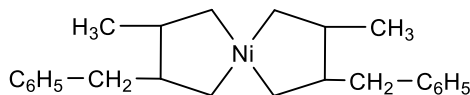


Reactivul lui Ciugaev a fost primul reactiv organic folosit în chimia analitică. În figura 68 este redată configurația complexului dimetilgloximei cu nichelul, după o diagramă de raze X (Fourier). Remarcabilă este legătura de hidrogen, deosebit de scurtă, cu atomul H situat probabil exact la mijloc între cei doi atomi O.

Fig. 68. Complexul dimetilgloximă-nichel, cu configurație plană, determinată cu raze X.



Conform teoriei mecanicii cuantice, nichelul folosește, în complexii de acest tip, patru orbitali hibridi ($3d4sp^2$), care trebuie să fie situați în același plan (L. Pauling, 1931). În consecință, complexii cu nichel ai derivaților nesimetrice ai dimetilgloximei, de forma $R_1C(NOH)-C(NOH)R_2$, trebuie să existe ca izomeri cis-trans. O asemenea izomerie nu ar fi posibilă, dacă cei patru orbitali ai nichelului ar avea configurație tetraedrică. În cazul metil-benzilgloximei au fost izolați cei doi izomeri prevăzuți de teorie (S. Sugden, 1932):

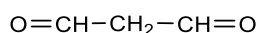


izomerul cis

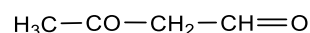


izomerul trans

Combinății 1,3-dicarbonilice. Aldehidele din această serie, cum ar fi:

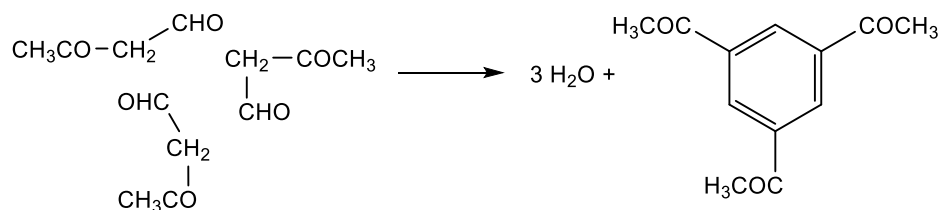


Dialdehida malonica



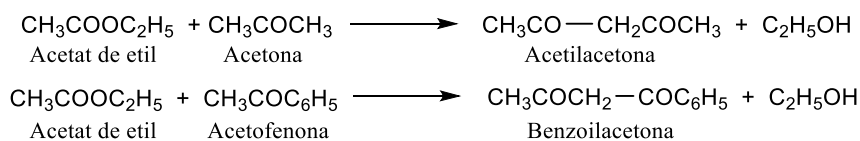
Aldehida acetilacetica
(Formilacetona)

nu pot fi izolate în stare liberă fiindcă reactivitatea grupei metilenice, situată între două grupe carbonil, este atât de mare încât se produce o autocondensare, chiar în soluție, și se formează un derivat al benzenului. Din formilacetona se obține triacetilbenzenul:



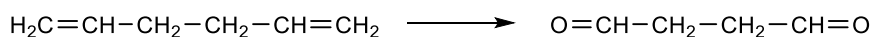
Formilacetona formează o combinație sodată stabilă (vol. II). Prin acidularea ei se obține, în locul formilacetonei libere, triacetilbenzenul în modul arătat mai sus.

1,3-Dicetonele sau β -dicetonele sunt lichide stabile, incolore, distilabile. Metoda generală de preparare constă în condensarea unui ester cu o cetonă în prezența sodiului metalic, a alcoxidului sau a amidurii de sodiu (condensări de esteri, condensări Claisen):

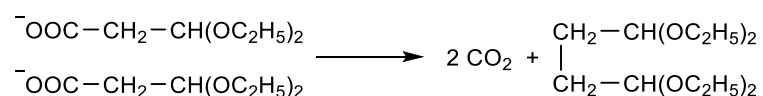


Metodele de preparare și proprietățile β -dicetonelor sunt mult asemănătoare cu ale esterilor β -cetonici. De aceea aceste două clase de combinații vor fi tratate împreună în vol. II, cap. „Acizi β -cetonici“.

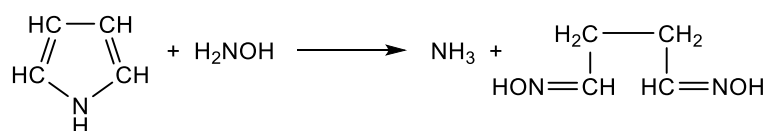
Combinații 1,4-dicarbonilice. Cea mai simplă 1,4-dialdehidă, *succindialdehida*, se obține dintr-o hidrocarbură, 1,5-hexadiena sau dialilul (v. p. 301), - prin ruperea dublelor legături cu ozon:



O altă metodă constă în electroliza sării de potasiu a acetalului acidului formilacetic. Reacția urmează același drum cu sinteza etanului după Kolbe (p. 225) și duce la acetalul succindialdehidei, din care se poate obține aldehida liberă prin hidroliză cu acizi diluați:

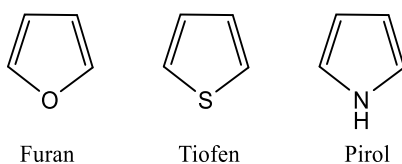


Succindialdehida se mai poate prepara și din pirol, care suferă, când este tratat cu hidroxilamină, o curioasă deschidere a ciclului, cu formarea oximei succindialdehidei:

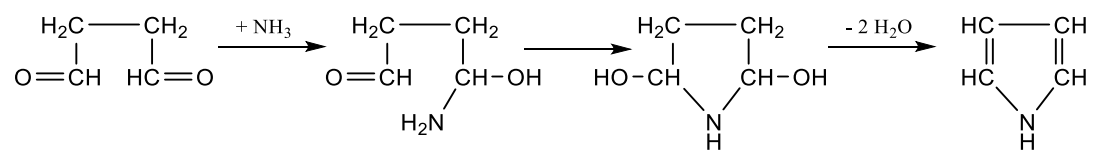


Prin hidroliza acestei oxime se obține o soluție a succindialdehidei ce poate fi folosită în sinteze. Succindialdehida este un lichid incolor, care se polimerizează cu mare ușurință.

Printre reacțiile succindialdehidei (și în general ale tuturor combinațiilor 1,4-dicarbonilice) prezintă un interes deosebit ciclizarea, care are loc sub influența acizilor diluați sau a clorurii de zinc, a hidrogenului sulfurat (sau P_2S_5) și a amoniacului; în aceste reacții se formează cele trei combinații heterociclice fundamentale, cu cicluri de cinci atomi, *furanul*, *tiofenul* și *pirolul*:

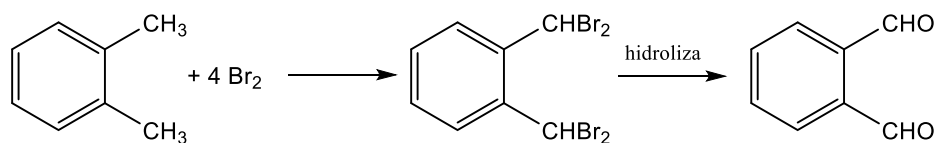


Mecanismul probabil al reacției, formulat pentru pirol, este următorul:

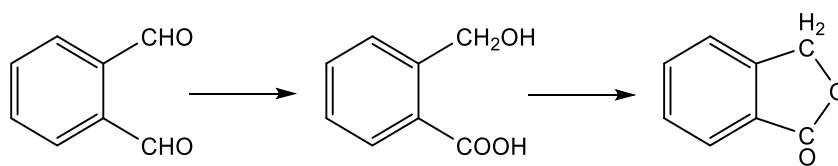


La fel reacționează și acetonilacetonă, $\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (prepararea v. vol. II, cap. „Acizi β -cetonici”) care dă 2,5-dimetil-derivați ai furanului, pirolului și tiofenului.

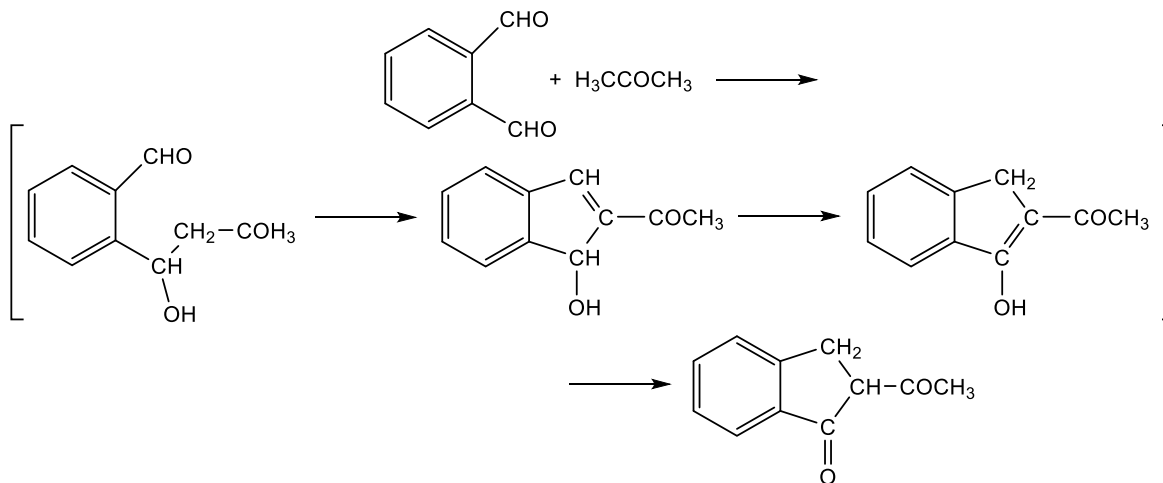
Dintre derivații 1,4-dicarbonilici aromatici vom menționa *o-ftalaldehida*. Compusul acesta se prepară pornindu-se de la *o*-xilen, prin aplicarea unei metode cunoscute:



Ftalaldehida formează cristale gălbui (p.t. 56°) și dă multe dintre reacțiile normale ale aldehidelor aromatice. Așa de ex., sub acțiunea hidroxizilor alcalini concentrați are loc o reacție Cannizzaro intramoleculară, care duce la un hidroxi-acid. Acesta nu se poate însă izola, fiindcă elimină imediat o moleculă de apă și trece în lactona corespunzătoare, *ftalida*:



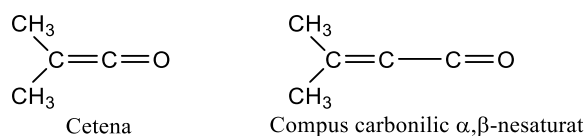
Condensările de tip aldolic iau, la ftalaldehidă, un curs neașteptat din cauza participării ambelor grupe formil, apropiate în spațiu. Se formează cetone ale hidrindenului, hidrindone sau indanone, de ex. cu acetonă, în prezența hidroxizilor alcalini, se obține 2-acetilhidrindona. Intermediar apar următorii produși probabili, neizolabili:



m-Ftalaldehida și *p*-ftalaldehida arată reacțiile normale ale aldelidelor. Grupele aldehidice, fiind mai depărtate unele de altele, nu se influențează reciproc ca în *o*-ftalaldehidă.

3. COMBINAȚII CARBONILICE NESATURATE

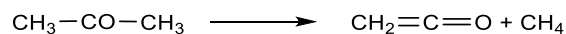
Când în aceeași moleculă se află o grupă carbonil și o legătură dublă C=C, aceste grupe pot fi cumulate, conjugate sau izolate. În primul caz combinațiile respective sunt *cetenele*, în al doilea caz rezultă combinații carbonilice 1, 2 sau α , β -nesaturate:



În aceste combinații, cele două grupe reactive se influențează mult una pe alta, așa că apar proprietăți fizice și mai ales chimice noi. În alți compuși carbonilici nesaturați, în care grupa carbonil este mai depărtată de legătura dublă C=C, influența reciprocă este mai mică și fiecare din grupe își păstrează, într-o mare măsură, individualitatea ei.

A. Cetene

1. Cetenele (descoperite de H. Staudinger, 1905) se obțin cel mai ușor prin reacții de descompunere termică. Astfel, *cetena* simplă se formează la piroliza acetonei sau a anhidridei acetice (T. M. Wilsmore, 1907):



Reacția aceasta se realizează, în laborator, cu ajutorul unui reactor a cărui piesă esențială este o spirală de sârmă incandescentă cufundată în vapori de acetonă (randament 90–95%). Industrial, cetena se obține trecând vapori de acetonă, prin tuburi de oțeluri aliate speciale, la 700°.

Cetenă gazoasă, formată în reacție, se culege fie într-un dizolvant inert (eter sau acetonă) răcit cat mai bine (–78°), fie direct în substanța cu care reacționează.

O metodă de asemenea aplicată în industrie este piroliza acidului acetic, în tuburi de otel special. Drept catalizator se adaugă, în cantitate mică, un compus volatil al fosforului (de ex. fosfat de etil):



Cei doi produși de reacție trebuie separați repede pentru a se evita recombinația lor.

Prin piroliza anhidridei acidului propionic se obține, în mod asemănător, *metilcetena*, $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CO}$.

Se obțin prin această metodă, în formă monomeră, numai cetenele cu tendință redusă de polimerizare, ca difenilcetena.

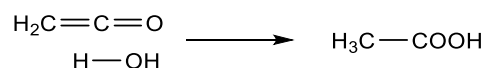
Proprietăți. *Cetena*, $\text{CH}_2=\text{CO}$ (p.f. -41°) și *metilcetena*, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CO}$ sunt gaze la temperatura obișnuită; *dimetilcetena*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CO}$, (p.f. $+34^\circ$), *difenilcetena*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO}$, (p.f. $120^\circ/3,5 \text{ mm}$) și celelalte cetene sunt lichide.

Se disting formal *aldo-cetene* ($\text{RCH}=\text{CO}$) și *ceto-cetene* ($\text{R}_2\text{C}=\text{CO}$). Primele sunt incolore, cele din urmă colorate, dimetilcetena galben, difenilcetena portocaliu. Culoarea se păstrează atât în stare de vapori cit și în stare solidă. Cetenele, în special cele inferioare, au un miros puternic, înecăcios.

Cetenele se socotesc printre combinațiile cele mai reactive ce se cunosc. Ele trebuie ferite de umezeală, iar ceto-cetenele și de oxigenul din aer, cu care se combină repede. Soluțiile cetenei simple se polimerizează, chiar la -80° , încet, iar la temperatura camerei polimerizarea are loc în scurtă vreme, cu degajare de căldură. Ceto-cetenele sunt mai stabile; dimetilcetena poate fi conservată câteva ore, iar difenilcetena, dacă este pură, chiar câteva luni.

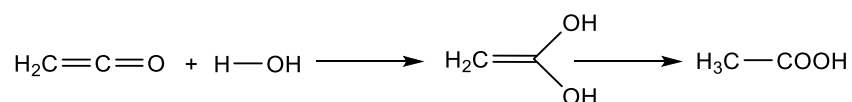
Cetena este o substanță la fel de toxică ca fosgenul.

Reacții 1. Cu apa, cetenele se combină, cu o mare viteză, dând acizi:

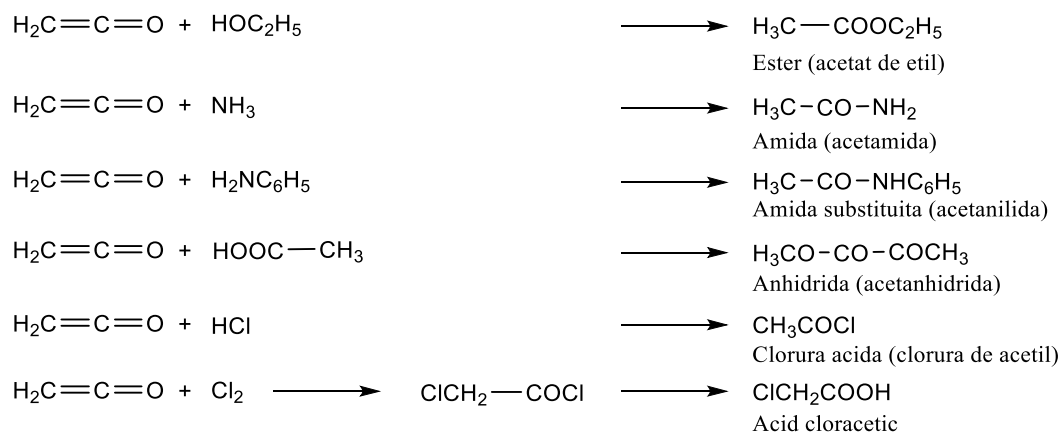


Din cauza acestei reacții, cetenele pot fi considerate ca anhidride monomoleculare ale acizilor.

Adiția se produce, în aparență, la legătura dublă $\text{C}=\text{C}$. Mecanismul acesta nu este însă sigur, căci tot așa de bine se poate admite că adiția are loc întâi la grupa carbonil și este apoi urmată de migrarea unui proton:

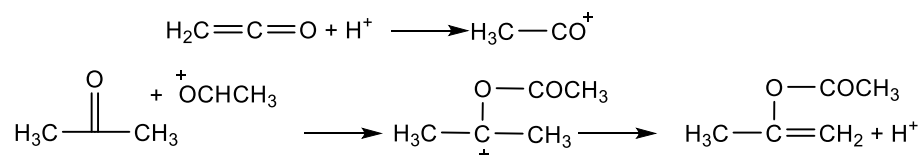


2. Cu substanțe conținând „hidrogen activ“ (p. 449): alcooli, amoniac, amine primare și secundare și acizi, Cetenele reacționează dând derivați funcționali ai acizilor:



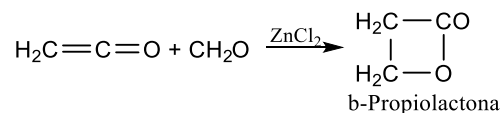
Datorită acestor reacții, cetenele pot fi socotite drept cei mai puternici agenți de acilare ce se cunosc. În special cetena simplă servește pentru obținerea derivaților acetilați ai alcoolilor, fenolilor, aminelor primare și secundare. Asupra altor metode de acilare, acetilarea cu cetena are avantajul de a se putea aplica la rece, în dizolvanți inerti, în absența bazelor. Reacția cetenei cu acidul acetic, ducând la anhidridă acetică, se aplică industrial.

Cetenele reacționează cu cetonele în prezență de catalizatori acizi, dând *esteri ai formelor lor enolice*. Cu acetona se obține astfel acetatul de izopropenil:

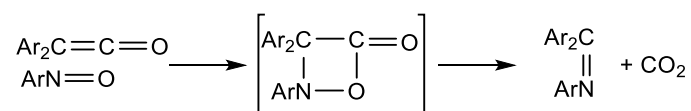


Acetatul de izopropenil este un bun agent de acetilare.

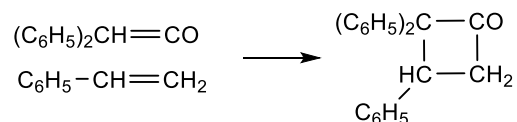
3. Cetenele participă la cicloadiții cu numeroase substanțe conținând grupe C=C, C=O, C=N, N=O și N=N, dând compuși cu cicluri de patru atomi. Astfel, cu aldehydele, cetenele dau β -lactone:



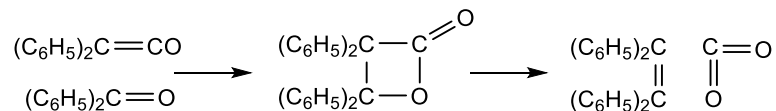
Cu nitrozo-derivații, cetenele dau azometine:



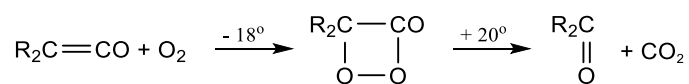
Difenilcetena se adăunează în mod similar la alchene cu dublă legătură reactivă, de ex. la stiren:



Uneori, produsul de adiție cu ciclul de patru atomi nu este izolabil, dar se obțin moleculele rezultate din el prin descompunere: la încălzirea benzofenonei cu difenilcetena se obține tetra-feniletană și bioxid de carbon, a căror formare nu se poate explica decât prin descompunerea termică a produsului intermediar de adiție β -lactonă):



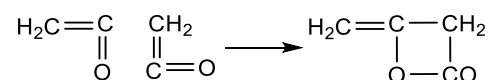
4. Ceto-cetenele reacționează ușor cu oxigen (aer uscat) la temperatură joasă, dând peroxizi explozivi, dar care se pot descompune încet, la temperatura camerei, în cetone și CO_2 :



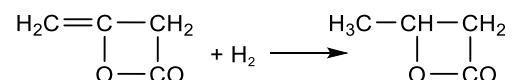
Prin autoxidare, la temperatura camerei, se obțin peroxizi polimeri, mai stabili.

Dimerii cetenelor. *Dicetena*, dimerul cetenei simple, se obține conducând curentul de cetenă, metan și acetonă nereacționată, produs de un reactor de cetenă, printr-un sistem de condensare răcit cu bioxid de carbon solid și lăsând soluția acetonică de cetenă obținută astfel să se încălzească, timp de 24 de ore, până la temperatura camerei. Alături de dicetena se mai formează și alți polimeri ai cetenei, de care dicetena se separă prin distilare.

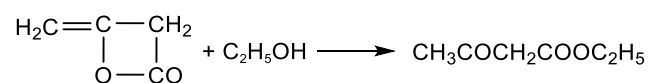
Dicetena este un lichid cu p.f. 127°, nemiscibil cu apa, foarte lacrimogen și sufocant. Prin diferite metode fizice și reacții chimice (v. mai jos) s-a stabilit că dicetena are structura unei β-lactone nesaturate:



La conservare, dicetena se polimerizează în continuare, dând polimeri superiori. Încălzită, cel mai bine în contact cu o spirală de sârmă incandescentă, se depolimerizează dând cetenă. Prin hidrogenare catalitică se obține β-butirolactona:

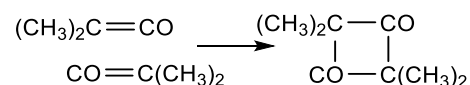


Adiția de alcooli duce la *esteri ai acidului acetilacetic*.



Reacția aceasta se aplică și industrial pentru fabricarea esterului acetilacetic. Adiția deuterometanolului, CH₃OD, duce la CH₂D²COCH₂COOCH₃, iar adiția bromului la CH₂BrCOCH₂COBr. Aceste reacții confirmă structura β-lactonică a dicetenei.

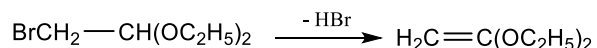
Dimerii ceto-cetenelor sunt derivați simetrici ai ciclobutandionei:



Structurile de acest fel au fost dovedite prin sinteză.

Metilcetenă, CH₃-CH=CO, dă doi dimeri diferiți: unul cu structură β-lactonică, celălalt cu structură ciclobutandionică. Ambele tipuri de dimeri ai catenelor se formează prin reacții de cicloadiție [2+2] (v. p. 233).

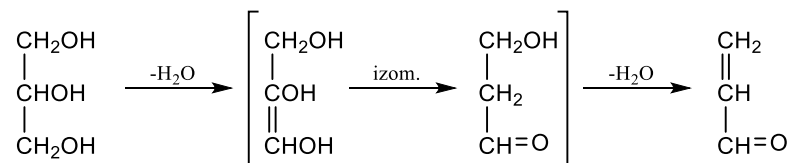
Acetalii cetenelor se obțin prin diferite reacții de eliminare, de ex. pornind de la bromcetalii, prin tratare cu tert-butoxid de potasiu, (CH₃)₂COK (Mc Elwain):



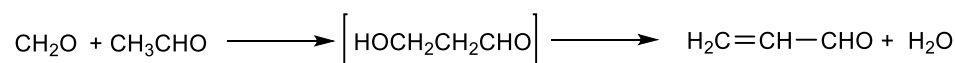
Reacțiile acetalilor cetenelor se aseamănă mult cu ale cetenelor. Astfel, prin hidroliză blândă se obține acetat de etil și etanol, iar prin tratare cu brom se formează bromacetat de etil, BrCH₂COOEt, și bromură de etil.

B. Combinații carbonilice α,β -nesaturate

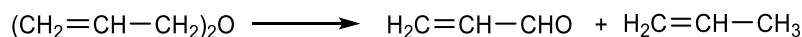
1. Cel mai simplu reprezentant al clasei este *acroleina* sau *propenalul*, o substanță care se obține din glicerină, prin distilare cu acid sulfuric sau cu bisulfat de potasiu:



Industrial se obține acroleină prin condensarea formaldehidei cu acetaldehidă, în fază gazoasă, în prezența vaporilor de apă, la 300° și presiune atmosferică, peste un catalizator de silicat de sodiu depus pe gel de silice:



Un procedeu mai bun constă în descompunerea termică, la 520°, a eterului alilic (obținut ca produs secundar la fabricarea alcoolului alilic din clorură de alil; p. 454):



2. Bioxidul de mangan activ, preparat într-un anumit mod, este un oxidant specific al alcoolilor primari și secundari α,β -nesaturați (precum și al alcoolilor acetilenici și benzilici), pe care îi transformă numai în aldehidele sau cetonele corespunzătoare. Reacția se efectuează la temperatura camerei, prin agitarea soluției alcoolului într-un dizolvant inert (eter, eter de petrol) cu oxidantul.

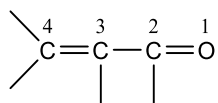
Despre oxidarea propenei la acroleină, în cataliză heterogenă, v. pagina 456.

3. Multe aldehide și cetone α,β -nesaturate pot fi obținute prin reacții de condensare crotonică între aldehide și cetone, sau prin deshidratarea aldolilor respectivi. Printre aldehidele și cetonele nesaturate, accesibile pe calea aceasta, vom menționa: *aldehida crotonică*, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, *aldehida tiglică*, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, *aldehida cinamică*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, și dintre cetone: *etilidenacetona*, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, *oxidul de mesitol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$, și *benzilidenacetona*, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ (v. p. 680).

4. Cetone nesaturate se obțin prin acilarea alchenelor cu cloruri acide, în condițiile reacției Friedel-Crafts, după cum s-a arătat în alt loc (p. 668).

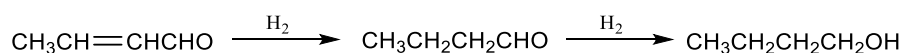
Proprietăți fizice. Din cauza conjugării legăturilor duble $\text{C}=\text{C}$ și $\text{C}=\text{O}$, unele dintre proprietățile fizice ale aldehidelor și cetonelor α,β -nesaturate sunt modificate în mod caracteristic, putând servi pentru decelarea acestui tip de conjugare. Astfel, *refracția moleculară* a aldehidelor și cetonelor α,β -nesaturate arată o *exaltație* (adică valoarea refracției moleculare determinată experimental este mai mare decât cea calculată din refracții atomice sau din refracții de legătură; v. exemple p. 120). Un alt mijloc sigur pentru recunoașterea unui sistem de duble legături conjugate într-o moleculă este *spectrul de absorbție în ultraviolet* (v. vol. II, „Relații între spectrele electronice și structura compușilor organici“).

Proprietăți chimice. Sistemul de duble legături conjugate, din aldehidele și cetonele α,β -nesaturate:

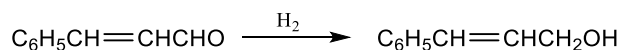


poate da naștere la trei tipuri diferite de reacții de adiție: în poziția 1, 2, în poziția 3, 4 și în poziția 1, 4. Producerea uneia sau alteia dintre aceste reacții este determinată de natura reactantului și de condițiile de reacție, adică de mecanismul de reacție.

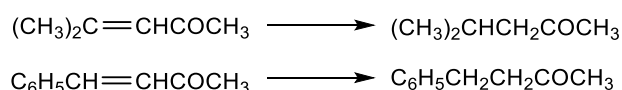
1. *Hidrogenarea compușilor carbonilici α, β -nesaturați, a. Hidrogen molecular în cataliză heterogenă.* Toate semnele sunt pentru reacții independente la legăturile C=C și C=O. Astfel, aldehidele α,β -nesaturate, hidrogenate incomplet, dau de obicei un amestec de aldehydă saturată și de alcool. Hidrogenarea energetică duce la alcoolul saturat, de ex. din crotonaldehidă, în fază gazoasă, peste nichel la 150°, se obține un amestec de aldehydă saturată și de alcool, sau numai acest compus din urmă:



În acest caz, legătura C=C reacționează deci mai repede decât C=O. Cu un catalizator de platină activat, prin urme de ioni Fe^{2+} , pentru hidrogenarea grupei carbonil, se poate hidrogena (în fază lichidă) numai această grupă. Astfel, din aldehydă cinamică se obține alcoolul nesaturat corespunzător:



La cetonele α,β -nesaturate adiția primei molecule de hidrogen se face numai la dubla legătură C=C. Astfel, din oxid de mesitol sau din benzilidenacetonă, cu paladiu pe suport de cărbune sau de CaCO_3 , se obține izobutil- metil-cetonă, respectiv 4-fenilbutanonă:

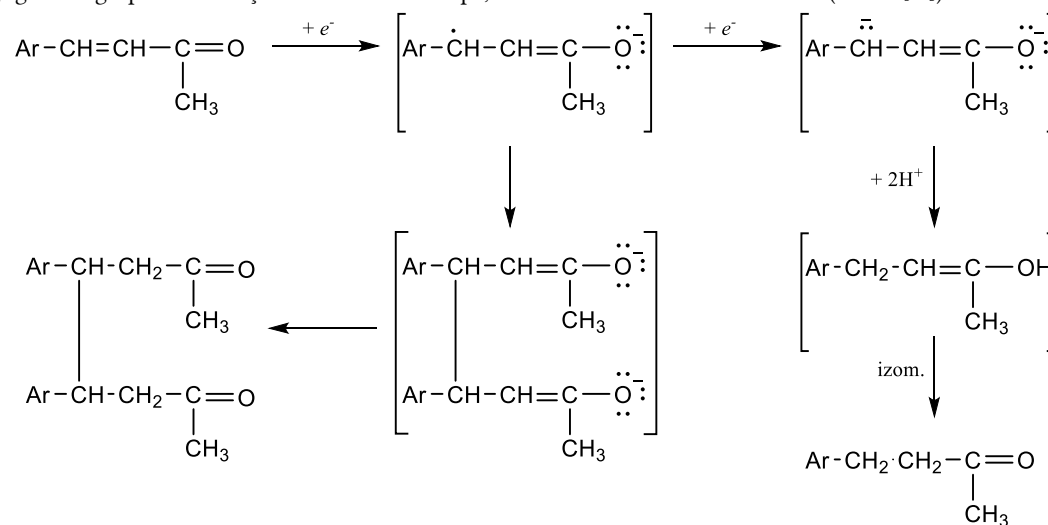


În general se observă că sistemul conjugat C=C—C=O din aldehidele și cetonele nesaturate se hidrogenează mai greu decât legătura C=C izolată. Compușii care, în afară de un asemenea sistem conjugat, conțin și o legătură C=C izolată se hidrogenează întâi la această legătură.

b. „Hidrogen în stare născândă”. Deosebit de interesant este faptul că dubla legătură C=C, din compușii α,β -nesaturați, se poate hidrogena cu amalgam de sodiu în soluție alcoolică apoasă sau, uneori, chiar cu zinc și acid acetic.

După cum s-a mai spus, hidrogenările cu „hidrogen în stare născândă” sunt în realitate adiții de electroni cedați de metale. În general nu pot fi hidrogenați prin această metodă decât compușii capabili să adăuneze metale alcaline. Hidrocarburile cu duble legături izolate nu adăunează metale alcaline și nu pot fi hidrogenate cu amalgam de sodiu, spre deosebire de hidrocarburile cu duble legături conjugate care dau ambele aceste reacții (p. 296 și 306). De asemenea grupa carbonil adăunează metale (p. 457) și poate fi hidrogenată cu hidrogen în stare născândă, (p. 443). Capacitatea

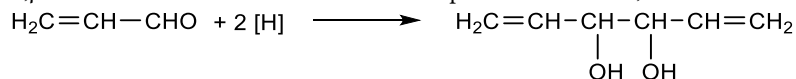
dublei legături C = C, din cetonele α,β -nesaturate, de a se hidrogena cu metale în curs de dizolvare, se datorește conjugării cu grupa C=O. Adiția are loc în două etape, de ex. în cazul benzilidenacetonei (Ar = C₆H₅):



După cum se vede, prin adiția unui electron se formează un anion-radical. Acesta fie adăunează un al doilea electron și dă un dianion care extrage protoni din apă și dă cetona saturată, fie se dimerizează, la fel ca în condensarea pinacolică (p. 456).

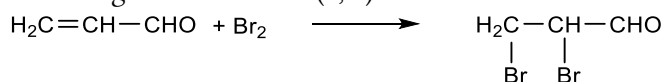
Caracterul electrochimic al hidrogenărilor cu metale în curs de dizolvare reiese și din condițiile experimentale ale acestei reacții. Amalgamul de sodiu foarte pur nu reacționează decât încet cu apa, dar hidrogenează bine compușii organici. Amalgamul de sodiu impurificat cu fer nu este un bun agent de hidrogenare, dar degajă intens hidrogen, în contact cu apa, probabil din cauza micșorării supratensiunii hidrogenului. Hidrogenarea cu dimerizare, de tipul descris mai sus, se realizează bine cu aliaje de două metale, de ex. zinc și cupru.

La aldehydele α,β -nesaturate se observă adesea condensări pinacolice normale, de ex.:

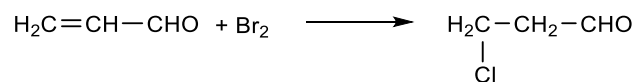


2. *Oxidarea aldehydelor nesaturate*, pentru a obține acizii corespunzători, nu este posibilă cu agenții oxidanți obișnuiți, pentru că aceștia atacă și dubla legătură în modul cunoscut (p. 254). Oxidul de argint este unul dintre puținii agenți oxidanți care nu reacționează decât cu grupa aldehydică și care permite deci oxidări de felul: acroleină \rightarrow acid acrilic.

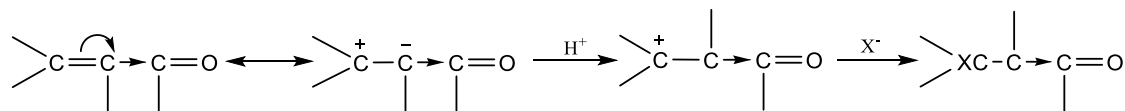
3. *Adiții de reactanți electrofili*. Halogenii, care nu au nicio afinitate pentru grupa carbonil, se adăunează numai la dubla legătură alchenică (3, 4):



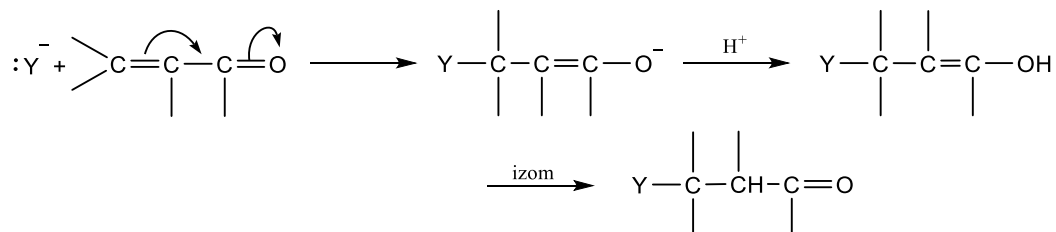
Hidracizii se adăunează de asemenea ușor, atomul de halogen ocupând poziția cea mai depărtată (β) față de carbonil:



După cum se vede, atomul de halogen se leagă, contrar regulii lui Markovnikov (p. 252), la atomul de carbon cel mai bogat în hidrogen. Se recunoaște efectul inductiv, atrăgător de electroni, al grupei carbonil:

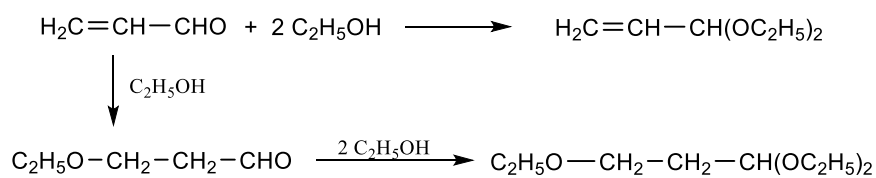


4. Adiții de reactanți nucleofili. După cum se știe, dubla legătură C=C izolată reacționează numai cu reactanți electrofili (p. 198). În aldehydele și cetonele α,β -nesaturate, legătura C=C este uneori atât de mult activată, prin efectul de conjugare al dublei legături CO vecine, încât poate adăuna și reactanți nucleofili. Reactantul nucleofil (donor de electroni) se leagă în poziția β :



Aceste reacții iau astfel forma unor adiții în poziția 1,4. Alături de asemenea reacții, reactanții nucleofili dau și adiții normale, la grupa CO. Nu există o regulă generală pentru a prevedea care dintre cele două reacții posibile se va produce într-un anumit caz particular.

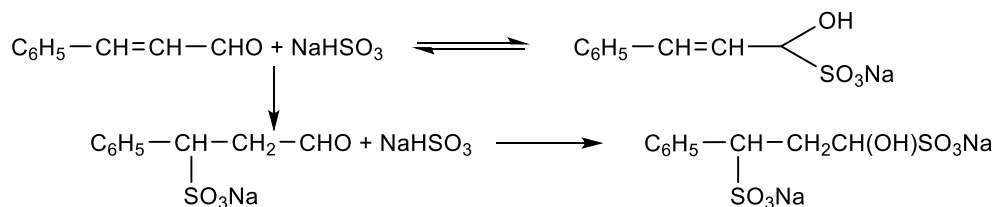
a. Prin tratarea acroleinei cu etanol (exces) în prezență de HCl, nu se obține decât puțin acetal de acroleină, produsul principal fiind β -etoxipropionaldehida și acetatul ei:



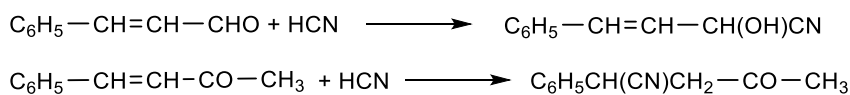
Aldehida crotonică se comportă la fel, la tratare cu alcoolii și catalizatori acizi. Prin tratare cu metanol, în prezență de alcalii, se formează însă numai $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$, care firește, în mediu bazic, nu se poate acetaliza.

(Acetalii aldehydelor nesaturate se pot obține prin metoda cu ortoformiat (p. 674) sau prin eliminare de halogen din dihalogeno-derivat.)

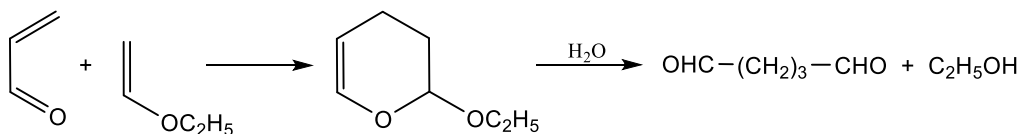
b. Aldehydele α, β -nesaturate adăunează două molecule de bisulfid de sodiu. Astfel, aldehida cinamică dă, cu bisulfidul de sodiu, întâi o combinație bisulfitică (p. 675), greu solubilă, care însă, în contact cu un exces de soluție de bisulfid de sodiu, se transformă într-un compus disulfonic, ușor solubil:



c. Aldehydele α,β -nesaturate dau de obicei cianhidrine normale; dimpotrivă, cetonele adăunează acid cianhidric în 1,4:



Se cunoaște și un dimer al acroleinei, rezultat dintr-o sinteză dien. Acroleina dă o sinteză dien cu eterii vinilici, ducând la un derivat de dihidropiran. Acesta trece ușor, prin hidroliză, în aldehida glutarică (K. Alder, 1953):



Buten-2-al-1, crotonaldehida, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, este un lichid incolor, cu p.f. 102° , care se prepară din aldol.

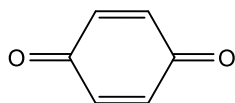
Oxidată cu O_2 , în prezență de acetat de cupru și de mangan, este transformată industrial în acid crotonic, ai cărui esteri servesc la fabricarea de rășini; oxidată cu aer în fază de vapori, peste un catalizator mixt de oxid de titan, molibden și vanadiu, la 380° , dă anhidridă maleică. Prin hidrogenare catalitică, crotonaldehida se transformă în butiraldehidă și butanol-1.

Hexen-2-al-1, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, „aldehida din frunze”; se găsește în toate frunzele verzi, din care se obține prin distilare cu vapori de apă.

Fenilacroleina, aldehida cinamică, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, este un lichid gălbui, cu p.f. 252° (cu descompunere), p.f. $128^\circ/20$ mm. Este componenta principală și principiul parfumat din uleiul de scorțișoară, izolat din coaja și frunzele arborelui de scorțișoară (genul *Cinnamomum*). Se prepară sintetic prin condensarea benzaldehidei cu acetaldehidă și hidroxid de sodiu foarte diluat. Servește în parfumerie.

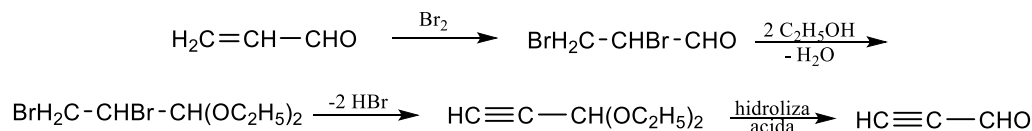
Benzilidenacetofenona sau *chalcona*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, se obține prin condensarea benzaldehidei cu acetofenonă, în prezența hidroxidului de sodiu. Formează cristale galbene, cu p.t. 58° și p.f. 345° . Culoare galbenă, datorită conjugării carbonilului cu duble legături $\text{C}=\text{C}$, are și dibenzilidenacetona (p. 680), iar *dicinamilidenacetona*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ formată prin condensarea a două molecule de aldehidă cinamică și o moleculă de acetonă, este galbenă intens, aurie.

Din clasa cetonelor nesaturate fac parte și *chinonele*, al căror prototip este *p-benzochinona*, cu formula alăturată.



Din cauza relațiilor lor cu coloranții, Chinonele vor fi tratate în vol. II.

Propinalul, aldehida propargilică, $\text{HC}=\text{C}-\text{CHO}$, p.f. 60° , este un lichid cu un miros puternic, asemănător cu al acroleinei. Se prepară pornindu-se de la acroleină, prin aplicarea metodei generale de transformare a dublei legături în triplă legătură (p. 284), după ce intermediar se protejează grupa aldehydică prin acetalizare:



Mai ușor se prepară aldehida propargilică prin oxidarea, cu bioxid de mangan activ, în soluție de eter de petrol, a alcoolului propargilic, astăzi ușor accesibil (p. 291).

4. OXIME

Pot fi socotiți, potrivit definiției (p. 502), ca *derivați funcționali* ai aldehidelor și cetonelor, toți compușii rezultați din modificarea grupei carbonil, care, supuși hidrolizei cu acizi sau cu baze, regenerează aldehida sau cetona inițială. S-au descris mai înainte formarea și principalele proprietăți ale unor derivați funcționali cum sunt acetalii, combinațiile cu amoniacul și cu aminele primare (bazele Schiff), hidrazonenele și azinele. De asemenea s-a arătat rolul important pe care îl joacă unii dintre acești derivați funcționali la recunoașterea și caracterizarea aldehidelor și cetonelor.

Prepararea oximelor. Metoda generală de preparare a oximelor (descoperite de Victor Meyer, 1882) constă, precum s-a mai spus (p. 546), în acțiunea hidroxilaminei asupra aldehidelor și cetonelor (se pornește de obicei de la sărurile hidroxilaminei, din care se pune în libertate hidroxilamina cu un exces de carbonat sau de hidroxid de sodiu, în soluție apoasă sau alcoolică). În cazul cetonelor mai puțin reactive, este nevoie uneori de încălzire. Oxime se obțin și prin izomerizarea nitrozo-derivaților (p. 546) sau prin oxidarea aminelor primare cu acid persulfuric. Monoximele α -dicetonelor se obțin prin nitrozare, adică prin acțiunea acidului azotos asupra cetonelor conținând o grupă CH_2 învecinată cu grupa carbonil (v. p. 712).

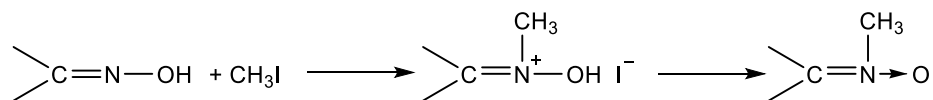
Proprietăți fizice. Oximele sunt lichide sau substanțe cristalizate, cu puncte de topire joase, de multe ori distilabile. Aldoximele inferioare se dizolvă ușor în apă; solubilitatea scade însă cu creșterea greutății moleculare. *Formaldoxima*, $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$, este un lichid cu p.f. 84° , care se polimerizează extrem de ușor, ca și aldehida liberă, dând un trimer, a cărui formulă este probabil ciclică, la fel cu a trioxanului (p. 706). *Acetaldoxima*, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$, formează cristale cu p.t. 47° și p.f. $114\text{--}115^\circ$, iar *acetoxima*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$, are p.t. 59° și p.f. 135° . Constantele câtorva oxime aromatice vor fi indicate mai departe.

Reacții. 1. Oximele au un caracter slab acid, ceea ce se recunoaște prin faptul că se dizolvă în alcalii. Ele sunt și baze foarte slabe: cu acid clorhidric uscat, în soluție eterică, depun clorhidrați, $\text{R}_2\text{C}=\text{NOH} \cdot \text{HCl}$, care se hidrolizează imediat ce vin în contact cu apa, regenerând oximă.

Prin încălzire cu acizi minerali, în soluție apoasă, oximele suferă hidroliză, dând aldehida sau cetona inițială și hidroxilamină.

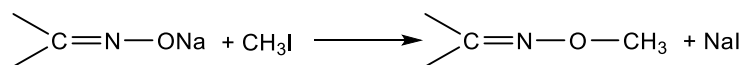
2. Dubla legătură $\text{C}=\text{N}$ este capabilă de adiții. Cu acid cianhidric se obțin hidroxilamino-nitrili, $\text{R}-\text{CH}(\text{NHOH})\text{CN}$, analogi cu cianhidrinele. Cu clor și brom se formează clor-, respectiv, brom-nitrozo-derivați (p. 548). Reducerea duce la amine primare.

3. Prin acțiunea compușilor halogenați reactivi asupra oximelor are loc o alchilare, în care grupa alchil se fixează de azot. Rezultă astfel derivați N-alchilați ai oximelor (conținând o legătură dipolară):



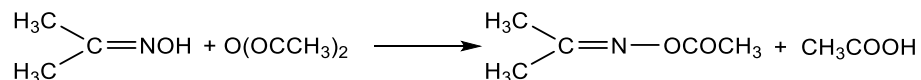
Structura acestor compuși a fost stabilită prin hidroliză care dă, alături de aldehida sau cetona inițială, un derivat N-alchilat al hidroxilaminei, $\text{CH}_3\text{-NHOH}$.

Dacă alchilarea se face în prezență de etoxid de sodiu, se obțin (alături de derivați N-alchilați) derivați O-alchilați. În acest caz reacționează ionul sării de sodiu al oximei:

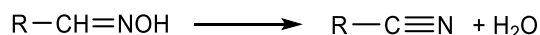


Prin hidroliza acestora din urmă, se obțin derivați O-alchilați ai hidroxilaminei, $\text{CH}_3\text{-O-NH}_2$.

4. Prin tratare cu anhidridă acetică, cetoximele se pot acetila:



La aldoximele alifatice, mai reactive, nu este posibil, de obicei, să se izoleze derivatul acetilat, fiindcă anhidrida acetică provoacă eliminarea unei molecule de apă, cu formarea unui nitril:



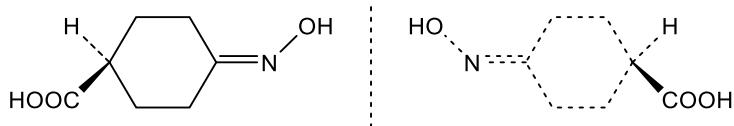
Reacția aceasta are și o importanță preparativă căci permite să se treacă de la un derivat al unei aldehide la derivatul unui acid, fără Întrebuințarea unui agent oxidant. Despre derivații acetilați ai aldoximelor aromatice v. pagina 732.

Stereoizomeria oximelor. Oximele aldehidelor aromatice există în două forme izomere. Astfel, prin tratarea benzaldehidei cu hidroxilamină se obține α -benzaldoxima, cu p.t. 34° . Prin transformarea acesteia în clorhidrat (v. mai sus) și regenerarea oximei libere cu o soluție de carbonat de sodiu se formează β -benzalozima, cu p.t. 130° . Izomeri de acest fel se observă la toate aldoximele aromatice, nu însă la cele alifatice, care apar într-o singură formă.

Apar, de asemenea, în două forme izomere toate oximele cetonele aromatice cu doi radicali aril diferiți, $\text{Ar}'\text{-CO-Ar}''$. La prepararea acestor oxime prin metoda obișnuită, din cetone și hidroxilamină, se formează de obicei ambii izomeri în proporție aproximativ egală. Cetonele semiaromatice, ArCOCH_2R sau ArCOCHR_2 , cum este de ex. acetofenona, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ dau naștere unei singure oxime.

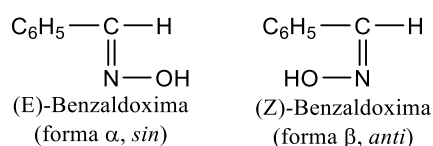
Izomeria oximelor a fost atribuită, prin analogie cu izomeria geometrică a derivaților alchenici, împiedicării rotației libere în jurul legăturii duble C=N (A. Hantzsch și A. Werner, 1890).

Interpretarea aceasta stereochemică a izomeriei oximelor este dovedită de faptul că oxima acidului ciclohexanon-4-carboxilic poate fi scindată în enantiomeri (W. H. Mills, 1914) (izomerie optică fără carbon asimetric; p. 36):



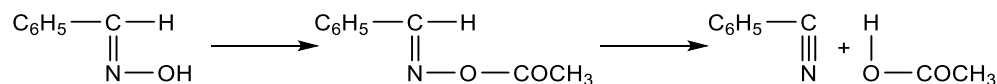
Prin convenție, aldoximele se numesc *sin* când hidroxilul este situat de aceeași parte a dublei legături ca atomul de hidrogen aldehydic și *anti* cele cu configurație inversă. Extinderea acestei nomenclaturi la cetoxime este ambiguă și, din această cauză, se preferă desemnarea izomerilor oximelor prin prefixele *Z* și *E* (v. p. 42).

Prin aplicarea convenției de prioritate a substituenților, rezultă pentru cei doi izomeri ai benzaldoximei următoarele denumiri:



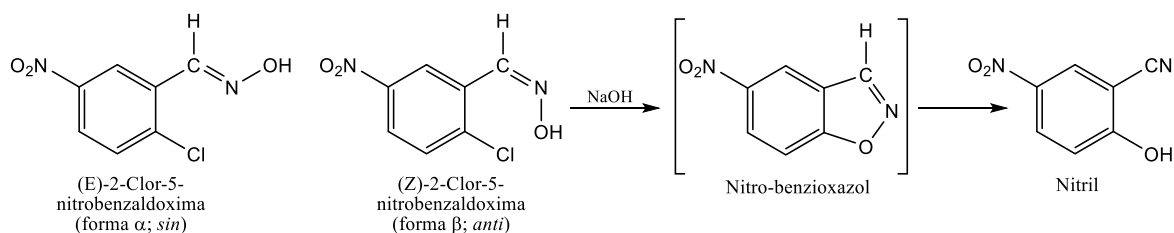
Această corespondență de nomenclatură (*E, sin; Z, anti*) este valabilă numai la aldoxime. La cetoxime trebuie stabilită în fiecare caz ordinea de prioritate a substituenților.

Configurația sterică a oximelor izomere a fost stabilită pe baza reacțiilor de eliminare ale acestor compuși. Formele β ale aldoximelor aromatice elimină mai ușor apa, spre a da nitrili, decât formele α . Deosebirea acestora de reactivitate sunt mai accentuate la derivații acetilați ai aldoximelor. Astfel, acetyl- β -benzaldoxima elimină ușor acid acetic la încălzire slabă cu o soluție de carbonat de sodiu; în aceleași condiții acetyl- α -benzaldoxima nu dă nitril, ci regenerează oximă inițială. În perioada clasică a chimiei organice se credea că, în reacțiile de acest fel, se elimină grupele cele mai apropiate în spațiu (eliminare *cis*). S-a admis de aceea, în mod greșit, că β -benzaldoxima este forma *sin*:



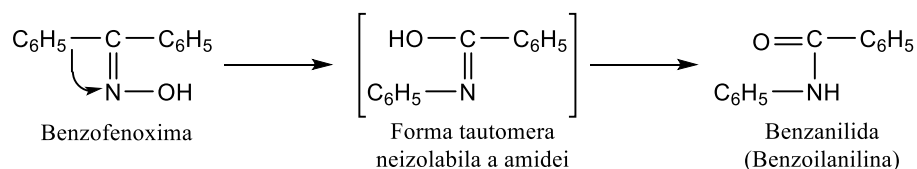
Părerea aceasta eronată a fost acceptată până în jurul anului 1925. Cu timpul s-au acumulat însă dovezi că grupele H și OH (respectiv H și CH₃COO) se elimină mai ușor când sunt situate în poziția *trans* decât în *cis*. (Multe alte reacții de eliminare de la duble legături C=C sau din cicluri decurg, de asemenea, după *schema trans*, v. vol. II, „Stereochimia II“.) Astfel, 2-clor-5-nitrobenzaldehida formează, întocmai ca benzaldehida, două oxime stereozomere α și β . Acetil-

derivatul formei β , tratat cu Na_2CO_3 , elimină CH_3COOH și dă nitrilul respectiv; acetyl-derivatul formei α , în aceleași condiții, regenerează oxima inițială. Pe de altă parte, β -oxima, tratată cu hidroxid de sodiu, dă de asemenea un nitril în care însă clorul este înlocuit cu grupa OH. Această reacție decurge fără îndoială prin intermediul unui nitro-benzioxazol, care însă în cazul de față nu poate fi izolat, din cauza instabilității sale (O. L. Brady, 1925). β -Oxima are deci configurație Z:



Configurația cetoximelor a fost determinată în cursul unor cercetări în legătură cu o transpoziție intramoleculară a acestor compuși, după cum se arată în cele ce urmează.

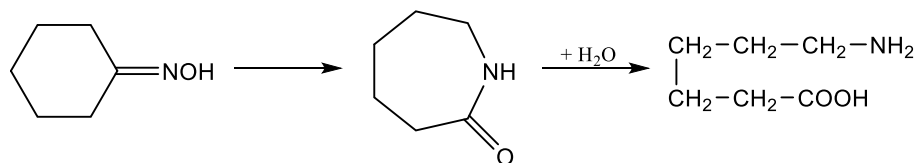
Transpoziția cetoximelor. După cum a observat E. Beckmann în 1886, la tratarea cetoximelor cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetyl se obțin adesea, în locul oximelor acetilate, amide substituie la azot, izomere cu oximele inițiale și provenite dintr-o transpoziție intramoleculară a acestora. Transpoziția Beckmann se mai poate efectua cu pentaclorură de fosfor în soluție eterică la rece (urmată de o tratare cu apă), cu benzensulfoclorură în piridină, cu clorură de aluminiu sau fluorură de bor în benzen și chiar cu acid sulfuric apos de concentrație mijlocie. Reacția constă formal din schimbul locului între grupa hidroxil și una din grupele alchil sau aril ale cetonei:



Transpoziția Beckmann servește pentru identificarea radicalilor într-o cetonă, $\text{R}'\text{COR}''$, cu structură necunoscută, căci prin hidroliza amidei se obține un acid, $\text{R}'\text{COOH}$ sau $\text{R}''\text{COOH}$, și o amină primară, $\text{R}'\text{NH}_2$ sau $\text{R}''\text{NH}_2$, mai ușor de identificat. De asemenea, reacția servește la prepararea unor amine primare greu de obținut pe altă cale.

Prin aplicarea transpoziției Beckmann la oximele cetonelor ciclice se obține, printr-o lărgire de ciclu, o amidă ciclică, din care prin hidroliză se formează un amino-acid. Din oxima

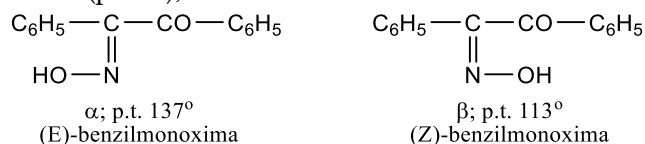
ciclohexanonei și acid sulfuric concentrat rezultă astfel *caprolactama*, care trece apoi în acidul ϵ -aminocapronic:



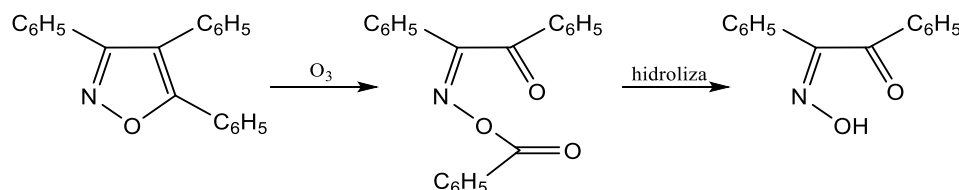
Reacția aceasta se aplică industrial (v. p. 832).

Întocmai ca și în cazul reacțiilor de eliminare de apă din aldoxime (v. mai sus), s-a crezut multă vreme că în transpoziția Beckmann își schimbă locul grupele OH și alchil sau aril din poziția *cis*. În realitate, schimbul se produce (formal) între grupe situate *trans*, așa cum se indică în formulele de mai sus.

Stereochimia transpoziției cetoximelor. Faptul că în transpoziția Beckmann migrează grupa alchil sau aril situată în poziția *trans* față de OH, a fost dovedit stabilindu-se configurația câtorva oxime, prin metode independente (J. Meisenheimer, 1921). Un exemplu clasic este benzilul, C₆H₅CO—COC₆H₅ (p. 712), care formează două monoxime:



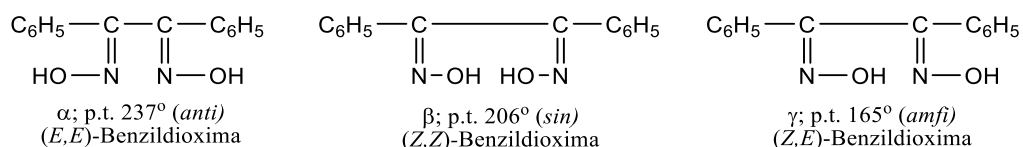
β -Benzilmonoxima se poate obține și prin ozonizarea unui compus heterociclic, trifenilizoxazolul:



Prin aceasta, configurațiile celor două monoxime ale benzilului sunt exact stabilite, în sensul formulelor de mai sus. Supusă transpoziției Beckmann, β -benzilmonoxima dă anilida acidului benzoilformic, C₆H₅CO—COOH. Migrează deci grupa C₆H₅ din poziția *trans* față de HO care se elimină:

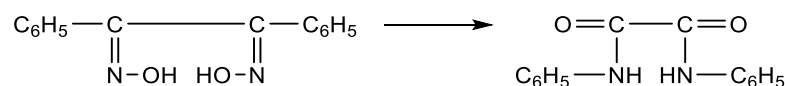


Benzilul poate forma, pe de altă parte, trei dioxime toate cunoscute, corespunzând următoarelor configurații (numite și *anti*, *sin* și *amfi*):

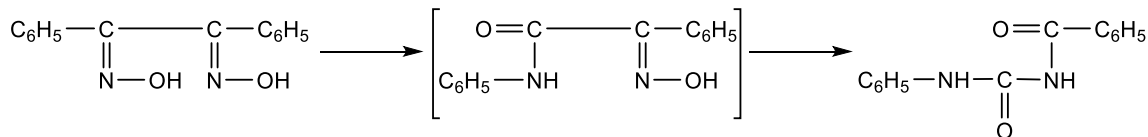


Configurația celor trei dioxime ale benzilului a fost stabilită (în sensul formulelor de mai sus) pe baza următoarelor observații. Numai β -dioxima dă prin simplă încălzire o anhidridă internă; β -benzildioxima are deci configurația *Z, Z*. Prin oximarea (*Z*)-benzilmonoximei se obține ν -dioxima, care (fiind diferită de β -dioximă) are deci configurația *Z, E*. α -Benzildioxima nu poate fi deci decât forma *E, E*, ceea ce se confirmă și prin faptul că se obține din (*E*)-benzilmonoximă, prin reacție cu hidroxilamină. (Prin oximarea totală a benzilului se obține β -dioxima.)

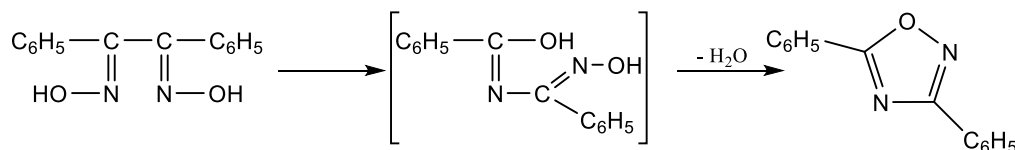
Transpozițiile Beckmann ale dioximelor benzilului nu pot fi înțelese decât în conformitate cu „schema trans”. β -Benzildioxima dă dianilida acidului oxalic:



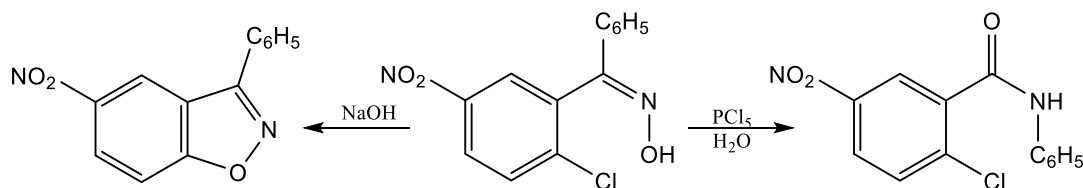
ν -Benzildioxima trece în benzoilfeniluree, prin două transpoziții consecutive:



α -Benzildioxima suferă transpoziție la o singură grupă oximică, intermediarul stabilizându-se prin ciclizare:



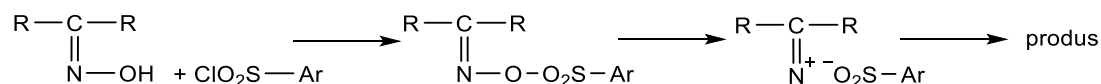
De asemenea s-a putut demonstra migrare trans (în opoziție cu vechea concepție), la cele două oxime ale 2-clor-5-nitrobenzofenonei (în care clorul este activat de către grupa NO_2). Aceea dintre oxime care dă cu hidroxid de sodiu un benzizoxazol, formează prin transpoziție Beckmann o clornitrobenzanilidă. Migrează deci grupa fenil, situată trans față de HO (J. Meisenheimer, 1926):



Izomerii geometrice, în totul asemănătoare cu ale oximelor, se mai întâlnesc la fenilhidrazonile aldehydelor și cetonelor aromatice, la acizii hidroximici, $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{NOH}$ (v. „Derivați funcționali ai acizilor”, p. 835) și la derivații lor funcționali.

Mecanismul transpoziției cetoximelor. 1. *Transpoziția este precedată sau însoțită de o ionizare.* În acid sulfuric de tărie mijlocie, viteza transpoziției Beckmann este proporțională cu tăria acidului (cu funcția de aciditatea H_0 a lui Hammett; v. p. 206). Aceasta dovedește formarea intermediară a acidului conjugat al oximei, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{OH}_2^+$. Este plauzibil ca acesta să piardă o moleculă de apă trecând într-un cation, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}^+$, analog cationilor intermediari în reacția Wagner-Meerwein (p. 468).

În varianta transpoziției Beckmann, care decurge prin tratarea cetoximiei cu o arilsulfoclorură în piridină, se formează întâi un ester sulfonic, care apoi ionizează. În unele cazuri acești esteri pot fi izolați:



Viteza cu care se transpun esterii cetoximelor depinde de tăria acidului respectiv (adică de tendința acidului de a ioniza). Astfel, esterii benzofenonoximei cu următorii acizi se transpun în 10 minute, la 60° , dizolvați în CCl_4 , în următoarele proporții (N. Kuhara, 1914):

Acizii	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$	ClCH_2COOH	CH_3COOH
Conversie %	100	61	0

Viteza reacției de transpoziție a esterilor depinde și de dizolvant, fiind mai mare în dizolvanții cu putere de ionizare mare (A. W. Chapman, 1933):



În transpozițiile Beckmann provocate de PCl_5 , produsul de reacție (izolabil) este clorura de imidoil (v. p. 832), care reacționează ușor cu apa dând amida. Intermediar se formează, fără îndoială, un ester clorfosforic:

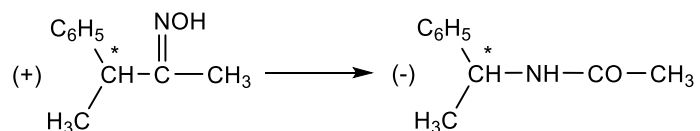


Transpozițiile Beckmann, catalizate de acid clorhidric, prezintă o perioadă de inducție, care poate fi suprimată prin adăugarea unei mici cantități de amidă. Acidul clorhidric apos este un acid slab (în comparație cu H_2SO_4) ce nu poate cataliza direct transpoziția. El poate însă cataliza o reacție a oximei cu amida, ducând la o anhidridă, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}(\text{R})=\text{NR}$, care se comportă la fel ca esterii menționați mai sus (Chapman).

Toate aceste fapte nu lasă nicio îndoială asupra caracterului ionic al reacției.

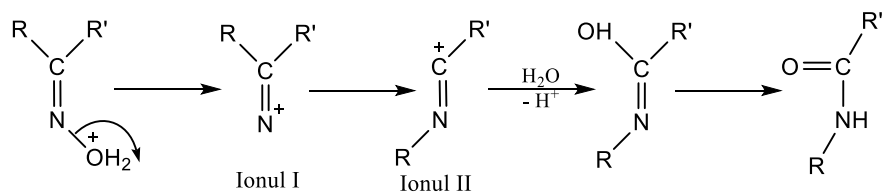
2. Atomul de oxigen din amidă nu este cel conținut inițial în oximă, ci provine din dizolvant. Faptul acesta a fost dovedit, la transpoziția benzofenonoximei cu PCl_5 , prin folosirea de H_2^{18}O (A. J. Brodski, 1941).

3. Transpoziția Beckmann este o reacție stereospecifică. Este dovedit, după cum s-a arătat mai sus, că grupa migratoare în transpoziția Beckmann este grupa din poziția trans față de grupa OH care se elimină. Pe de altă parte, dacă grupa migratoare este legată, de restul moleculei, printr-un atom asimetric, molecula își păstrează în întregime activitatea optică (nu se racemizează parțial) și își conservă și configurația sterică (nu suferă inversie Walden) (J. Kenyon, 1941):

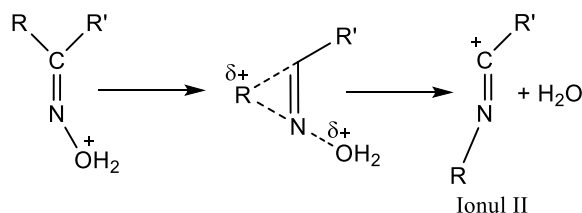


Aceasta dovedește că grupa migratoare nu părăsește molecula, adică transpoziția Beckmann este o transpoziție intramoleculară adevărată. (Deși este probabil că transpoziția Wagner-Meerwein decurge în același mod, o demonstrație similară a conservării configurației grupe migratoare, în această transpoziție, lipsește până în prezent.)

4. Sunt două mecanisme imaginabile pentru transpoziția Beckmann. Unul din ele prevede o ionizare cu formarea unui cation (ionul I, cu șase electroni la azot) în care migrează R ducând la un carbocation (ionul II), de ex.:

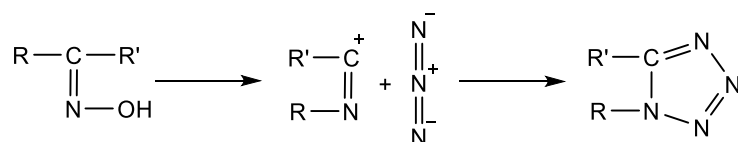


Cealaltă alternativă admite simultaneitatea ionizării cu a migrării, datorită unei stări de tranziție sau un intermediar cu punte:



Acest mecanism din urmă explică mai bine stereospecificitatea reacției. Este chiar probabil că migrarea grupei trans contribuie la expulzarea substituentului de la azot prin „atac pe la spate“ (asistență anchimerică; v. p. 479). Mecanismul acesta este sprijinit pe măsurători cinetice, care arată că grupele aril cu substituenți respingători de electroni migrează cu viteză mai mare decât cele cu substituenți atrăgători de electroni (R. Huisgen, 1957).

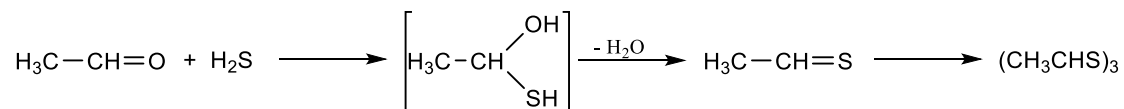
5. *Captarea ionului intermediar.* Dacă se adaugă azidă de sodiu, în cursul transpoziției unei oxime, se obține un tetrazol disubstituit, care nu poate proveni decât din ionul II (G. H. Böhringer Söhne, 1929) (R și R' = CH₃, C₆H₅, (CH₂)₅ etc.):



Existența ionului I nu rezultă din nicio observație experimentală.

5. TIOALDEHIDE ȘI TIOCETONE

Prin saturarea soluțiilor alcoolice ale aldehydelor și cetonelor cu hidrogen sulfurat, în prezența acidului clorhidric, grupa C=O trece în C=S și se formează *tioaldehyde* și *tiocetone*:



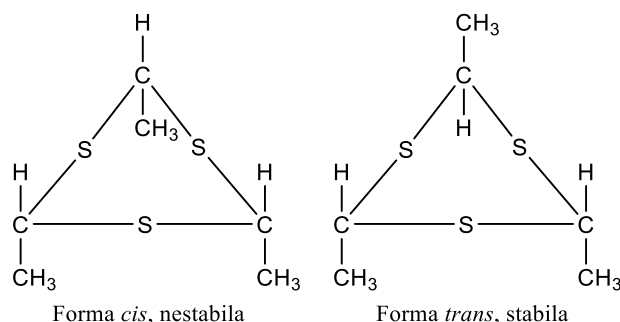
Tioaldehydele și tioacetonele alifatice nu se pot obține în stare liberă, fiindcă se polimerizează extrem de ușor trecând în trimeri. S-au putut izola, în stare monomoleculară, numai unele tiocetone aromatice, cum sunt *tioacetofenona*, C₆H₅-CS-CH₃ și *tiobenzofenona*, C₆H₅-CS-C₆H₅, în care reactivitatea este redusă din cauza grupelor fenil (ca în cetonetele obișnuite, v. p. 676).

După cum se vede, grupa CS este mult mai reactivă și, în special, are o tendință mai mare spre polimerizare, decât grupa CO.

În stare monomoleculară, tioacetonele sunt colorate intens albastru. Grupa CS este deci un cromofor mai puternic decât CO. Tioacetofenona este un lichid urât mirositor, care se

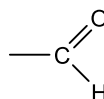
hidrolizează ușor cu apa, dând acetofenonă și hidrogen sulfurat. Se polimerizează spontan, trecând într-un trimer cristalizat, incolor (p.t. 122°). Lichidul ce se formează la topirea acestui trimer este la început incolor, se colorează însă după câțva timp în albastru, ceea ce arată că Polimerizarea este, în cazul acesta, reversibilă. Tioacetofenona fierbe la 185°, dând vapori albaștri — violeți.

Trimerii tioaldehidelor și tiocetonei sunt substanțe cristalizate, cu puncte de topire caracteristice. Structura lor este ciclică, asemănătoare cu a paraldehydei (p. 707). La acești trimeri s-a observat o izomerie care nu se întâlnește la paraldehydă și la alți polimeri de acest fel: trimerii tioaldehidelor (afară de ai tioformaldehidei) și trimerii tiocetonei cu radicali deosebiți apar în două forme izomere, dintre care una, nestabilă, trece ușor în cealaltă, stabilă:



II. COMBINAȚII CARBOXILICE (ACIZI)

Combinațiile care conțin grupa funcțională carboxil:

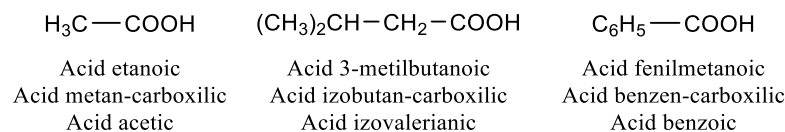


se întâlnesc în număr mare în natură și se obțin în multe sinteze. Răspândirea și ușurința formării au, fără îndoială, o legătură cu faptul că acizii sunt produșii finali ai multor reacții de oxidare și prin aceasta se bucură de o mare stabilitate.

Acidul acetic era singurul acid cunoscut în antichitate, sub forma soluției apoase diluate. De la cuvintele latinești *acetum* (oțet) și *acidus* (acru) derivă cuvântul modern *acid*. Cunoașterea acizilor organici a înregistrat un însemnat progres către sfârșitul secolului al XVIII-lea, prin lucrările lui Scheele, care a izolat acidul malic, din mere; oxalic, din măcriș; citric, din lămâi; lactic, din lapte acru și alți câțiva. Mai târziu (1811–1820), Chevreul a cercetat grăsimile, reușind să identifice acizii butiric, palmitic, stearic și oleic.

După o propunere mai veche (congresul de la Geneva, 1892), numele „oficial“ al acizilor se formează prin sufixul *oic*, adăugat la numele hidrocarburii cu același schelet. De la etan derivă *acidul etanoic*, de la pentan, *acidul pentanoic*. Această nomenclatură nu s-a generalizat însă, pentru că nu este practică în cazul acizilor cu molecule mai complicate. De aceea, după o altă hotărâre

internațională, se compune numele acizilor considerându-i ca produși de substituție ai grupei carboxil în hidrocarburi. De asemenea se mai utilizează mult unele nume vechi. Următorii acizi se numesc deci după diferitele metode de nomenclatură:



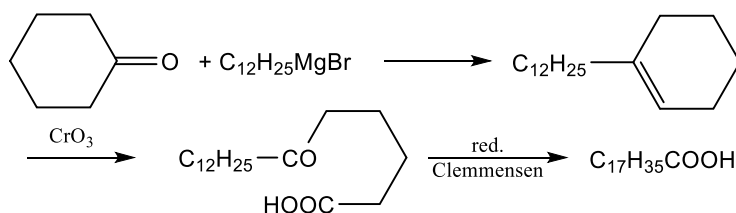
Clasificare. Vom împărți acizii organici în trei grupe: 1. *Acizi monocarboxilici saturați*, cu o grupă carboxil fixată pe scheletul unui alcan, al unui cicloalcan sau al unei hidrocarburi aromatice, cum sunt benzenul, naftalina etc., care se pot considera practic saturate. 2. *Acizi di- și policarboxilici saturați*, cu două sau mai multe grupe carboxil, legate de aceiași radicali hidrocarbonați ca în cazul acizilor monocarboxilici. 3. *Acizi nesaturați*, în ale căror molecule, în afară de una sau mai multe grupe carboxil, se mai găsesc și legături duble sau triple, care se manifestă prin reacțiile lor specifice de adiție.

1. ACIZI MONOCARBOXILICI SATURAȚI

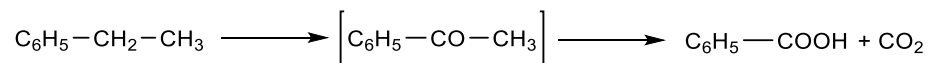
Metode de preparare. 1. *Metoda oxidativă.* În descrierea celorlalte funcțiuni am întâlnit numeroase reacții de oxidare, al căror produs este un acid.

a. Importanță tehnică are oxidarea alcaliilor superiori din petrol sau a celor proveniți din procedeul Fischer-Tropsch (p. 224), în vederea obținerii unor acizi superiori alifatici, asemănători cu acizii din grăsimi. Oxidarea se face suflând aer, în parafina topită, la 80–120°, în prezența unor catalizatori (săruri de mangan, alături de mici cantități de alcalii). Molecula parafinei dă, prin rupere, două molecule de acid, cu catenă normală. Formarea anumitor produși secundari se evită prin menținerea unei temperaturi de lucru scăzute, prin alegerea potrivită a catalizatorilor și prin întreruperea reacției înainte ca oxidarea să fie prea înaintată. Acizii formați se separă, de parafina neintrată în reacție, prin dizolvare într-o soluție de hidroxid de sodiu. Din această soluție, acizii se precipită cu acizi minerali și se purifică prin distilare în vid. Ei servesc la fabricarea săpunului. Ca produși secundari se formează alcooli superiori.

b. Oxidarea legăturii duble alchenice, cu agenți oxidanți energici, cum sunt CrO_3 sau KMnO_4 , duce la acizi sau la cetone (p. 254). Ca exemplu menționăm sinteza unui acid superior, acidul stearic, pornind de la ciclohexanonă și bromură de dodecil:

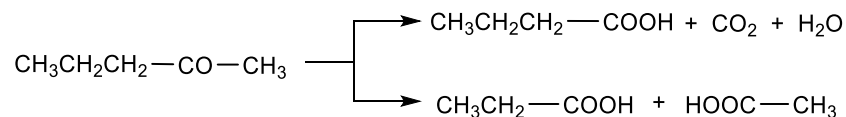


c. Acizii din seria aromatică se obțin prin oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală (p. 304). Când catena are mai mulți atomi de carbon, este atacat atomul cel mai apropiat de inelul benzenic:



Oxidarea se poate face cu agenți oxidanți, cum este permanganatul de potasiu, sau cu aer în prezență de catalizatori. Astfel, acidul benzoic se obține industrial suflând aer prin toluen, la 100° și 6 at, în prezența unei mici cantități de naftenat de cobalt.

d. Oxidarea alcoolilor primari și a aldehydelor duce, de asemenea, la acizi. Din cetone se obțin acizi, însă numai cu agenți oxidanți puternici (permanganat de potasiu, acid azotic). În acest caz se rupe catena și se formează acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon decât cetona inițială. Ruperea catenei se poate face fie de o parte, fie de cealaltă parte a grupei carbonil:

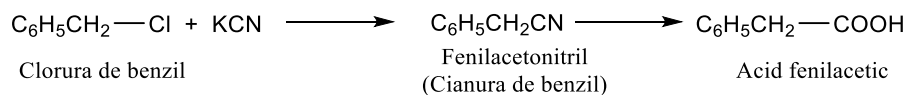


2. *Metoda saponificării.* Numeroși acizi se pot obține prin hidroliza derivaților funcționali ai acizilor, obținuți fie prin sinteză, fie prin prelucrarea produșilor naturali. În natură se găsesc numeroși esteri și, de asemenea, se obțin esteri în multe sinteze.

Alți compuși importanți din care se obțin acizi, prin hidroliză cu acizi sau cu baze, sunt nitrilii:



Acești derivați funcționali ai acizilor se formează prin condensarea compușilor halogenați, conținând atomi de halogen reactivi, cu cianură de sodiu sau de potasiu (p. 428). În această reacție se lungeste catena cu un atom de carbon:



Nitrilii acizilor aromatici se prepară pornindu-se de la aminele primare aromatice, prin diazotare și combinare cu cianură cuproasă (reacția Sandmeyer, p. 601).

De asemenea, compușii cu trei atomi de halogen, legați de același atom de carbon, trec prin hidroliză în acizi (p. 428).

3. *Derivații organo-metalici* reacționează cu bioxidul de carbon dând sărurile acizilor, din care aceștia se pun în libertate cu acizi minerali. Importanță practică au mai ales compușii organo-magnezieni:

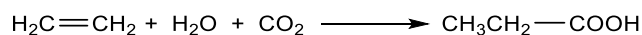


La fel reacționează și derivații metalelor alcaline (v. p. 644):

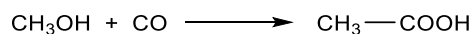


4. Metoda carbonării. Oxidul de carbon se adăunează la alchene în prezența apei și a carbonilului de nichel.

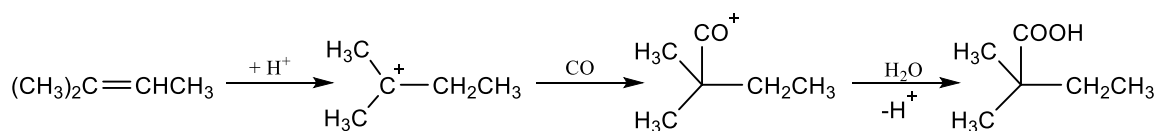
Reacția aceasta are loc la 200–300° și 150 at (W. Reppe):



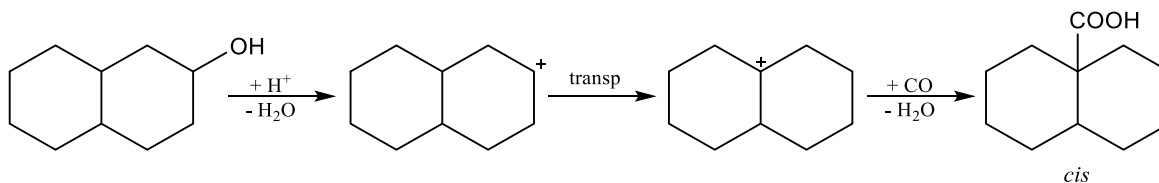
Alcoolii reacționează în mod similar, în prezența de catalizatori acizi (H_3PO_4 , BF_3), (200–500°; 300–700 at):



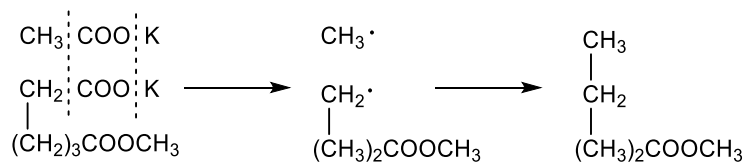
O metodă preparativă comodă pentru obținerea de acizi carboxilici terțiari constă în tratarea alchenelor sau alcoolilor terțiari, apți de a forma carbocazioni stabili, cu acid sulfuric concentrat și acid formic (H. Koch, 1957):



La fel se obțin acizi carboxilici terțiari din hidrocarburi sau alcooli ciclici:



5. Prin sinteză anodică (v. și p. 225) se obțin acizi, supunând electrolizei un amestec al sării unui acid monocarboxilic cu sarea monoesterului unui acid dicarboxilic, de ex. (R. P. Linstead, 1950):



Pe calea aceasta au fost sintetizați acizii miristic (C_{14}), stearic (C_{18}) și numeroși acizi cu catenă ramificată.

6. Metode mult întrebuințate pentru prepararea acizilor mono- și policarboxilici pornesc de la esterul acidului malonic (p. 762) și de la esterii β -cetonici (vol. II).

Proprietăți fizice. Poartă numele (nepotrivit) de *acizi grași* termenii seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturați, aciclici.

Termenii inferiori ai seriei sunt lichizi la temperatura obișnuită, cei superiori (de la C_{12} în sus) sunt solizi. După cum se vede din tabela 38 și din fig. 69, seria acizilor grași cu catenă normală arată o creștere regulată a punctelor de fierbere și o alternanță a punctelor de topire, și anume: termenii cu număr par de atomi în moleculă se topesc la temperaturi mai înalte decât omologii imediat superiori și inferiori, cu număr impar. Alternanța aceasta se datorește unor diferențe în structura cristalină. Acizii aromatici sunt solizi la temperatura camerei.

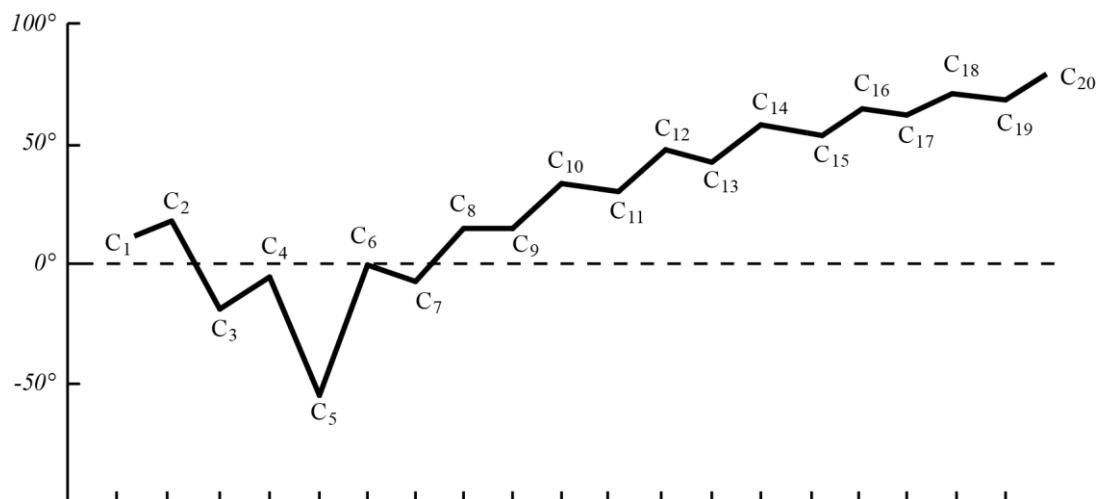


Fig. 69. Variația punctelor de topire în seria omoloagă a acizilor monocarboxilici saturați liniari (acizi grași).

Acizii cu catena ramificată fierb la temperaturi mai joase decât izomerii lor cu catena normală (v. și p. 143).

Termenii superiori nu pot fi distilați decât în vid, căci la presiunea normală se descompun la o temperatură inferioară punctului de fierbere.

După cum se vede din tabelă, densitatea scade cu cât restul hidrocarbonat al moleculei este mai mare. Acizii ciclici au densitatea mai mare decât cei aciclici.

Termenii inferiori ai seriei acizilor grași, *acidul formic*, HCOOH , și *acidul acetic*, CH_3COOH , se amestecă cu apa în orice proporție. *Acidul propionic*, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, se amestecă, de asemenea, cu apa curată, în orice proporție; cu o soluție de clorură de calciu se amestecă însă numai parțial (de aici și numele: „primul acid gras“). Termenii mai înalți sunt cu atât mai puțin solubili în apă, cu cât restul hidrocarbonat este mai mare; de la C_{12} în sus sunt practic insolubili. Această comportare se explică prin faptul că solubilitatea în apă se datorește exclusiv grupei carboxil, care formează legături de hidrogen cu moleculele apei. Restul hidrocarbonat nu are afinitate pentru apă, este hidrofob. De aceea, când restul hidrocarbonat este mare, acțiunea carboxilului nu este suficientă pentru a menține molecula în soluție (v. și „Săpunuri“, p. 820). Acizii superiori se dizolvă, în schimb, în aceiași dizolvanți ca hidrocarburile: eter, benzen și compuși halogenați (CHCl_3 , CCl_4). Acizii alifatici cu greutate mijlocie (C_4 – C_{10}) și la fel cei aromatici, *acidul benzoic*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, și omologii lui se dizolvă parțial în apă. Ultimii se pot recristaliza din apă, în care se dizolvă mai mult la cald decât la rece.

Constante fizice ale acizilor monocarboxilici saturați

		<i>p. t.</i>	<i>p. f.</i> <i>la 760 mm</i>	<i>d</i> ₄
<i>Acizi cu catenă normală:</i>				
Acid formic	HCOOH	+ 8,4°	100,5°	1,220/20°
Acid acetic	CH ₃ COOH	+ 16,6	118,2	1,049/20°
Acid propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	-22,0	141,1	0,998/15°
Acid butiric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	- 7,9	163,5	0,964/20°
Acid valerianic	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34,5	186,3	0,939/20°
Acid capronic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	- 3,9	205,8	0,922/20°
Acid oenantic	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	- 7,5	223	0,918/20°
Acid caprilic	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	+ 16,3	239,7	0,910/20°
Acid pelargonic	CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	12,3	255,6	0,906/20°
Acid caprinic	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31,3	270	0,853/80°
Acid lauric	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44,0	299	0,848/80°
Acid miristic	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	51,4	122/1 mm	0,814/80°
Acid palmitic	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	62,8	139/1 mm	0,841/80°
Acid stearic	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	69,6	160/1 mm	0,839/80°
Acid arahic	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	75,3	205/1 mm	—
Acid behenic	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	80	306/60 mm	. -
<i>Acizi cu catenă ramificată:</i>				
Acid izobutiric	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-47,0	154,3	0,950/20°
Acid izovalerianic	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-37,6	176,7	0,933/20°
Acid metiletilacetic	CH ₃ CH(C ₂ H ₅)COOH	—	177	0,938/20°
Acid trimetilacetic (acid pivalic)	(CH ₃) ₃ CCOOH	+ 35,3	163,7	0,905/20°
<i>Acizi ai cicloalcanilor:</i>				
Acid ciclopentan-carboxilic	(CH ₂) ₄ >CHCOOH	- 4	215	1,051/20°
Acid Ciclohexan-carboxilic	(CH ₂) ₅ >CHCOOH	+ 31	232	1,03/34°
<i>Acizi aromatici:</i>				
Acid benzoic	C ₆ H ₅ COOH	+ 121,7	249,2	
Acid o-toluic	CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	104	259	
Acid m-toluic	CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	110	263	
Acid p-toluic	CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	180	275	
Acid fenilacetic	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	76	205	
Acid α-naftoic	C ₁₀ H ₇ COOH	160	—	
Acid β-naftoic	C ₁₀ H ₇ COOH	184	—	

Acizii formic și acetic au un miros puternic, înțepător și acru. Cei mijlocii (C_4 – C_{10}) au un miros intens, extrem de neplăcut, de sudoare. Termenii superiori și acizii aromatici sunt inodori.

Structura cristalelor acizilor grași superiori, cu catenă normală, a fost deosebit de bine studiată cu ajutorul razelor X (A. Muller și S. H. Piper, 1938). Moleculile au o structură în zigzag, asemănătoare cu a alcanilor (p. 227) având, bineînțeles, carboxilul la un cap. Distanța dintre doi atomi de carbon este de 1,54 Å, iar unghiul dintre valențele atomilor, de 109° .

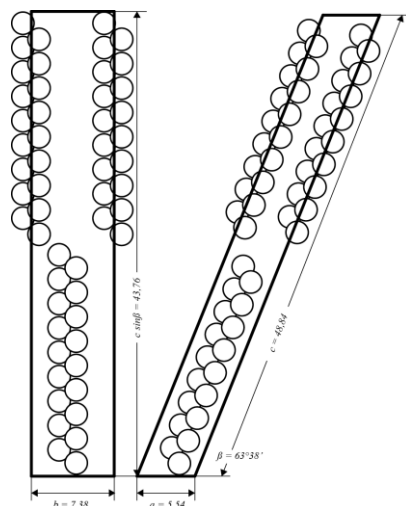


Fig. 70. Așezarea moleculelor în cristalul de acid stearic.

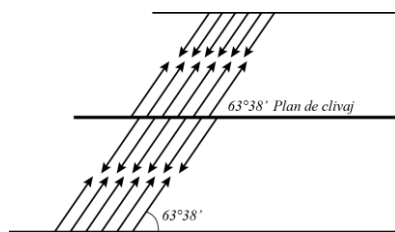


Fig. 71. Orânduirea moleculelor unui acid monocarboxilic saturat superior, acidul stearic, în cristal.

Acizii grași superiori cristalizează în trei forme cristaline (polimorfe), care se deosebesc prin valoarea acestui unghi de înclinație al moleculelor față de carboxili. În diferitele forme s-au observat, pentru unghiul β (fig. 70), valorile 63° , 53° și 90° . În aceste forme din urmă („verticale”), moleculele se rotesc liber în cristal, în jurul axei lor longitudinale. (Un fenomen similar s-a observat la n-alcane și la alți compuși cu catene lungi.)

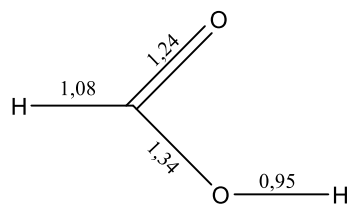
Aceleași înclinații se observă și în straturile subțiri pe care le formează acizii pe suprafața lichidelor sau a metalelor. O cantitate mică de acid alifatic superior, depusă pe suprafața apei în condiții favorabile, formează un strat monomolecular, în care suprafața ocupată de fiecare moleculă este întotdeauna aceeași, indiferent de lungimea catenei. Moleculile sunt orientate perpendicular sau oblic pe suprafața apei, cu carboxilul îndreptat înspre apă (I. Langmuir; v. și „Săpunurile”, p. 821).

În cristal, aceste molecule, de formă lungă, sunt așezate paralel, ca niște „creioane într-un mănunchi”. În diagrama razelor X se observă două perioade de identitate, una mare și una mică. Prima corespunde lungimii moleculei și variază de la acid la acid. Cea de-a doua este identică la toți acizii și corespunde spațiului ocupat de moleculă în planul de bază al celei elementare (v. fig. 70, reprezentând acidul stearic, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$). Fiecare moleculă ocupă în planul de bază al celei elementare o suprafață de $18,5 \text{ \AA}^2$.

Moleculile sunt așezate în cristal cu carboxilii cap la cap (vârful săgeții în fig. 71). Carboxilii se află deci în planuri paralele, care au în față un alt plan de carbonili. La fel și metilii care termină catena în partea opusă carboxilului. Între carboxili există, după cum vom vedea mai jos, o legătură relativ strânsă: metilii, dimpotrivă, se atrag numai prin forțe slabe van der Waals. De aceea planurile de metili sunt planurile de clivaj ale cristalului. Planurile de clivaj formează cu axa longitudinală a cristalului un unghi care corespunde înclinației moleculelor față de planurile de carboxili sau de metili.

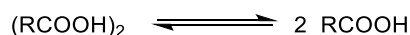
Orientarea moleculelor pe suprafața apei poate fi pusă în evidență printr-o experiență simplă: dacă se lasă să picure pe suprafața apei o cantitate mică dintr-un acid superior topit, de ex. o picătură dintr-o luminare de stearină, se observă în bucata de acid obținută o diferență marcată între cele două suprafețe. Suprafața inferioară, care era în contact cu apa, și care este compusă din grupe carboxil, este udată uniform, pe toată întinderea ei, de apă. Suprafața superioară, compusă din grupe metil, nu se udă, ci apa se adună pe ea în mici picături, cu unghiuri de contact vizibile. Faptul că suprafața de carboxil se udă cu apă se datorește afinității acestor grupe pentru apă.

Structura și unele proprietăți ale carboxilului. 1. *Distanțe interatomice.* Măsurători prin metoda microundelor, mai exactă decât metoda difracției electronilor folosită înainte, duc la următoarele dimensiuni pentru moleculele acidului formic neasociate (R. G. Lerner și colab., 1957):



După cum se vede, cele două legături CO au lungimi diferite (v. p. 86). Unghiul OCO este de $124^{\circ}18'$, mai mare decât valoarea teoretică (120°), fără îndoială din cauza respingerii sterice dintre cei doi atomi de oxigen, distanța dintre aceștia ($2,26 \text{ \AA}$) fiind mai mică decât suma razelor van der Waals. Rotația în jurul legăturii C—OH are o barieră de energie foarte mare, de 17 kcal/mol, ceea ce dovedește că molecula este plană (v. p. 22).

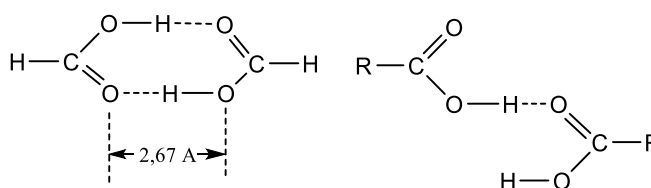
2. *Asociația prin legături de hidrogen.* Punctele de fierbere, anormal de ridicate ale acizilor, dovedesc că moleculele lor sunt asociate. Spre deosebire de alcooli și fenoli, la acizii carboxilici sunt mult favorizați dimerii. Prin măsurarea densității vaporilor la acizii formic, acetic și propionic, pe intervale largi de temperatură și presiune, s-a constatat existența dimerilor, care numai la temperaturi ridicate și presiuni joase se transformă în mono meri:



Din constantele de echilibru astfel determinate s-au calculat, prin metode cunoscute (ec. 3, p. 168), căldurile de dimerizare, care sunt de cca. 14 kcal/mol. Energia de legătură este deci cca. 7 kcal/mol, puțin mai mare decât la alcooli.

În soluțiile acizilor în dizolvanți nepolari (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4) s-a stabilit prin măsurători crioscopice și ebullioscopice, că moleculele acizilor sunt, de asemenea, asociate ca dimeri. Numai la concentrații foarte mari apar, în proporție mică, trimeri și tetrameri. În dizolvanți polari (apă, alcooli, fenoli, acetonă) moleculele acizilor sunt dizolvate monomer (măsurători ebullioscopice cu acid benzoic), fiind unite prin legături de hidrogen cu moleculele dizolvanțului, prezente în mare exces. În soluție apoasă există și dimeri liniari, de tipul formulat mai departe. Aceștia sunt acizi mai tari decât monomerul și dau naștere unor ioni $[\text{A}-\text{H}\cdots\text{A}]^-$, ale căror săruri sunt cunoscute de mult.

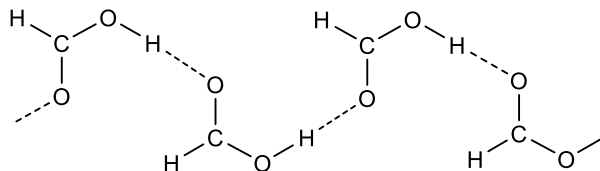
Structura specială a grupei carboxil face posibilă legarea a două molecule, prin două legături de hidrogen. În dimerii cu structură ciclică, astfel formați, legăturile O—H ... O sunt liniare:



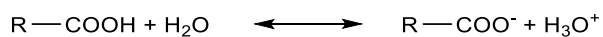
Distanța legăturii de hidrogen este puțin mai mică (după măsurători făcute cu raze X, la cristale, nu însă după metoda difracției electronilor, care duce la valoarea 2, 73 Å). În dimerii formați prin asociere, dimensiunile grupei carboxil nu sunt decât puțin modificate în raport cu acelea din moleculele neasociate.

În spectrul infraroșu, frecvența de alungire a legăturii O—H este mult deplasată, de la 3600 cm^{-1} la monomeri, spre frecvențe mai joase (2500— 3000 cm^{-1}) la dimeri. Această deplasare a benzii nu corespunde însă (după cum reiese din calcul) decât unei alungiri minime a legăturii O—H. Ca și în alte tipuri de legături de hidrogen, atomul H se află deci situat la distanța de cca. 1 Å de unul din atomii de oxigen și cca. 1, 7 Å de celălalt.

În cristalele acidului formic, moleculele sunt asociate sub forma unor catene liniare, plane:



3. *Constante de aciditate.* În soluție apoasă, acizii carboxilici sunt ionizați, prin reacție cu moleculele apei (v. p. 114, 202).



Acizii carboxilici sunt acizi slabi, de aceea echilibrul protolitic de mai sus este mult deplasat spre stânga. În soluție normală, la 25°, gradul de disociere al acidului acetic este numai $100\alpha = 0,40$; în soluție decinormală, $100\alpha = 1,35$.

Echilibrul protolitic al acizilor carboxilici ascultă de legea maselor. Constanta de echilibru, K_a , numită *constantă de aciditate*, independentă de concentrație (și dependentă numai de temperatură) este o proprietate fizică importantă a oricărui acid, fiind o măsură a tăriei sale ca acid. Prin constantă de aciditate termodinamică se înțelege o constantă de aciditate corectată,

conform teoriei electroliților tari, pentru abaterile de la legea maselor datorite acțiunilor electrostatice dintre ioni (v. p. 205). Constanta de aciditate, K_a , se utilizează adesea în forma logaritmului ei negativ, $pK_a = -\log K_a$, numit *exponent de aciditate*. Privitor la definiția și determinarea acestor mărimi, v. pagina 203.

Mai jos sunt redată constantele de aciditate (termodinamice) ale câtorva acizi, la 25°:

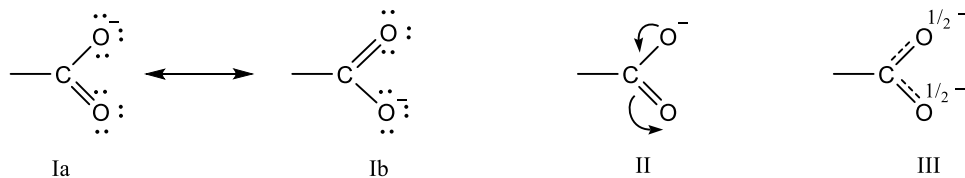
		$K_a \cdot 10^5$
Acid formic	HCOOH	17,72
Acid acetic	CH ₃ COOH	1,75
Acid propionic	CH ₃ CH ₂ COOH	1,33
Acid butiric	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	1,50
Acid valerianic	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	1,38
Acid capronic	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	1,32
Acid oenantic	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	1,28
Acid caprilic	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	1,27
Acid benzoic	C ₆ H ₅ COOH	6,3

După cum se vede, primul termen al seriei, acidul formic, este un acid mult mai tare decât omologii superiori, care sunt acizi de tărie aproximativ egală. Acidul benzoic și, în general, acizii aromatici sunt acizi mai tari decât cei alifatici.

4. *Structura carboxilului.* Sunt două proprietăți prin care grupa carboxil se deosebește de alte grupe cu structură similară: a. aciditatea mare, adică tendința mare a grupei O—H (în comparație cu grupa O—H din alcoolii) de a se despărți de un proton și de a forma anionul de carboxilat, COO⁻; b. lipsa de reactivitate a grupei CO (în comparație cu grupa CO din aldehide și cetone). Grupa CO din carboxil nu dă aproape niciuna din reacțiile de adiție caracteristice aldehidelor și cetonelor.

Aceste deosebiri de comportare se datoresc conjugării izovalente a electronilor p ai unuia dintre atomii de oxigen cu electronii π ai dublei legături C=O (p. 79). Repartiția uniformă a electronilor în sistemul de trei atomi, OCO, ai ionului

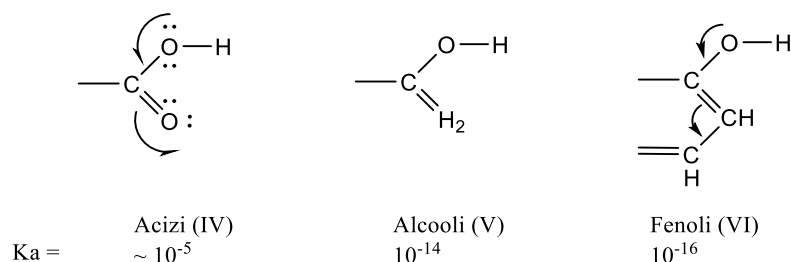
de carboxilat se reprezintă prin structuri limită Ia și Ib, sau prin formule de tipul II sau III, care toate tind să exprime distribuția uniformă a electronilor și a sarcinii:



S-a stabilit prin măsurători cu raze X la formiatul de sodiu, că distanțele dintre atomul de carbon și cei doi atomi de oxigen sunt egale, de câte 1,27 Å fiecare, adică intermediare între lungimea unei legături simple C—O și unei legături duble C=O (v. tabela, p. 86).

La moleculele de acid formic și acid acetic neasociate, măsurătorile prin difracție electronică și prin spectrele de microunde au arătat că distanțele CO sunt inegale (v. p. 745), de unde rezultă că protonul este legat de unul din atomii de oxigen, în sensul formulei clasice IV. În carboxilul (neionizat) are loc o deplasare de electroni, analoagă acelea

descrișă mai sus pentru ionul de carboxilat, dar puțin avansată. Acest efect se poate reprezenta prin săgeți curbe (IV):



Această conjugare internă a carboxilului micșorează densitatea de electroni la atomul de oxigen de care este legat protonul. Din cauza aceasta protonul este legat mai slab și deci cedat mai ușor decât la alcoolii (V); acizii carboxilici sunt acizi mai tari decât alcoolii. La fenoli (VI) există o conjugare similară aceleia din carboxil, dar mai slabă; fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii, dar mai slabi decât acizii carboxilici, după cum reiese din compararea constantelor de aciditate, K_a, indicate sub formulele de mai sus.

Energia de conjugare a grupei carboxil, calculată din căldurile de ardere ale acidului acetic, acetatului de etil și altor derivați funcționali ai acestui acid, cu ajutorul energiilor de legătură din tabela 13, pagina 131, este de 14–18 kcal/mol. Trebuie menționat că aceste valori sunt aproximative, dar stabilizarea prin conjugare este indubitabilă.

La acidul formic, HCOOH, s-a calculat, pe baza distanțelor interatomice menționate mai sus, că legătura C=O are un caracter de numai 75% dublă legătură, în timp ce legătura C–OH este 32% dublă. (Ca bază de calcul s-a luat lungimea legăturii C–O din alcoolii, de 1,439 Å și a legăturii C=O carbonilice, de 1,224 Å; despre principiul calculului, v. p. 87.) Tăria acizilor, RCOOH, adică ușurința cu care ei se despart de proton, depinde într-o mare măsură de natura grupei R. Aceasta înseamnă că grupa R influențează conjugarea carboxilului descrișă mai sus (v. vol. II, „Relații între structura și tăria acizilor și a bazelor“).

O conjugare asemănătoare cu aceea din carboxilul neionizat există în derivații funcționali ai carboxilului: esterii, amidele etc. Aceasta explică tendința mult mai mică a grupei CO din acești derivați, decât a grupei CO din aldehide și cetone, de a adiționa reactanții nucleofili caracteristici ai grupei carbonil. Despre conformația plană a carboxilului, impusă de conjugare, s-a vorbit în alt loc (p. 22).

Reacții. 1. Prin neutralizarea acizilor carboxilici cu hidroxizi, oxizi sau carbonați de metale, precum și cu amine, se obțin *săruri*. Cu puține excepții, sărurile acizilor monocarboxilici sunt solubile în apă. Unele „săruri“ de acizi monocarboxilici superiori cu metale grele sunt compuși neionizați (de ex. sarea de Cu(II) a acidului lauric, după cum s-a stabilit din susceptibilitatea magnetică).

Acizii minerali tari pun în libertate acizii carboxilici din sărurile lor (acești acizi cedează ușor un proton bazei RCOO⁻, care trece în RCOOH).

2. Acizii monocarboxilici sunt *rezistenți la încălzire*. Chiar cei eu molecule mari pot fi distilați, sub presiune redusă, fără descompunere (v. tabela, p. 743). La temperatură înaltă acidul acetic se transformă în cetenă.

Sărurile acizilor se descompun la încălzire. Sărurile de sodiu încălzite cu un exces de hidroxid alcalin (calce sodată) se decarboxilează. Astfel se obțin: metanul din acid acetic (p. 226) și benzenul din acid benzoic (p. 304). Omologii acidului acetic, tratați la fel, dau în locul alcanului respectiv produșii lui de descompunere, între altele mult metan și hidrogen. Sărurile de calciu și

de alte metale, încălzite singure, trec în cetone; încălzite cu formiat de calciu dau aldehide (p. 665).

3. Față de acizii minerali (H_2SO_4 conc.) grupa carboxil, din acizii saturați, este foarte rezistentă.

Acizii carboxilici saturați sunt rezistenți față de agenții oxidanți. Acidul acetic se utilizează curent ca dizolvant în reacții de oxidare cu acid cromic.

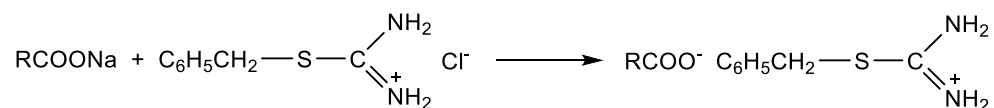
De asemenea, grupa carboxil este rezistentă față de agenții reducători sau la hidrogenare prin cataliză heterogenă. S-au arătat înainte condițiile în care carboxilul poate fi hidrogenat la alcool primar (p. 444) sau la aldehydă (p. 665).

4. Acizii dau naștere unui număr mare de *derivați funcționali*, care vor fi descriși într-un capitol separat.

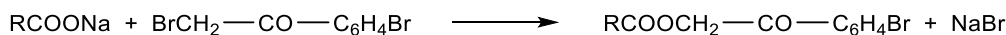
5. Pentru caracterizarea și identificarea analitică a acizilor carboxilici se folosesc derivați ai lor cu puncte de topire nete. De obicei se utilizează în acest scop:

a. Amide sau anilide, care se obțin prin transformarea acidului în clorură acidă și tratarea acesteia cu amoniac sau cu anilină.

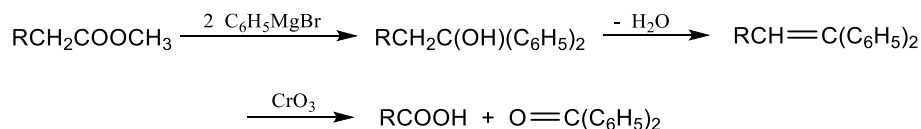
b. Săruri de S-benzilzotiuroniu. Acestea se obțin direct prin tratarea clorurii de S-benzilzotiuroniu (v. p. 860) cu sarea de sodiu a acidului:



c. Esterii obținuți prin tratarea sării de sodiu a acidului cu bromură de p-bromfenacil (p. ω-dibromacetofenonă):

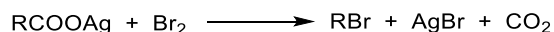


6. Tot în scopuri de identificare analitică este adesea necesar să se degradeze un acid, la acidul imediat inferior. Metoda utilizată de obicei (după Barbier-Wieland) reiese din următoarele formule:

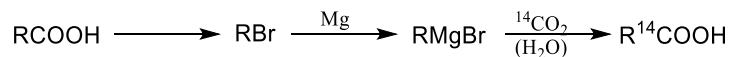


O altă metodă mai veche este redată la pagina 752.

7. O interesantă reacție generală de degradare a unui acid, la compusul bromurat sau iodurat imediat inferior, constă în tratarea sării de argint a acidului, suspendată în CCl_4 cu brom sau cu iod (H. Hunsdiecker, 1937):



Mecanismul reacției este, cu mare probabilitate, homolitic. Reacția aceasta este utilizată pentru marcarea carboxilului cu carbon izotopic; pentru aceasta se supune acidul reacției Hunsdiecker, iar brom-derivatul obținut se transformă în compus organo-magnezian, care se tratează cu bioxid de carbon radioactiv:

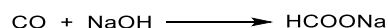


Despre degradarea acizilor cu acid azothidric după Schmidt, v. pagina 838.

8. Pentru mărirea moleculei unui acid se utilizează adesea reacția de transpoziție a diazo- cetonei, care se obțin ușor din cloruri acide și diazometan (p. 615, 617).

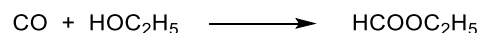
Reprezentanți mai importanți ai clasei. *Acidul formic, acidul metanoic*, HCOOH (constantele fizice v. tabela, p. 743) a fost obținut în secolul al XVII-lea, din furnicile roșii, prin distilare cu apă. Este mult răspândit în natură, în regnul animal și vegetal, dar se găsește întotdeauna numai în cantități mici.

Se cunosc numeroase reacții de formare ale acidului formic, de ex. hidroliza cloroformului și a acidului cianhidric, oxidarea metanolului sau a metanalului. Înainte se prepara acid formic, în laborator, prin încălzirea acidului oxalic cu glicerină. Fabricația industrială se bazează pe reacția dintre oxidul de carbon și hidroxidul de sodiu, la 200° și 15 at; se formează formiatul de sodiu (M. Berthelot, 1855):



Din formiatul de sodiu se pune în libertate acidul formic cu acid sulfuric.

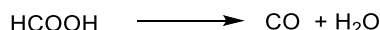
Reacția de carbonilare de mai sus poate fi extinsă la obținerea unui ester al acidului formic, *formiatul de etil*. Pentru aceasta se combină oxidul de carbon cu etanol, în prezența unei mici cantități de etoxid de sodiu, la temperatură și presiune înaltă:



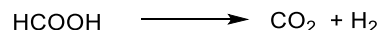
La fel, din oxid de carbon și amoniac, cu sau fără alcool, la 200° și 125 at, se formează *formamida*, HCONH₂ (v. și p. 826).

Acidul formic este un lichid incolor, mobil, cu miros înțepător puternic, corosiv pentru piele. Este, după cum s-a spus, un acid mai tare decât omologii săi. Toate sărurile sale sunt ușor solubile în apă.

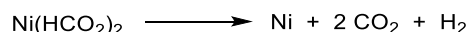
Acidul sulfuric și alte substanțe avide de apă îl descompun, la temperatura camerei sau la o ușoară încălzire:



Lumina ultravioletă cu lungime de undă mică și metalele din grupa platinei, de ex. paladiul, fin divizate îl descompun, la temperatura camerei, într-un mod diferit:



Spre deosebire de omologii mai înalți, acidul formic are proprietăți reducătoare. Reduce de ex. permanganatul de potasiu, în soluție slab alcalină, și poate fi titrat cu acest reactiv. Reduce, de asemenea, sărurile unor metale grele: sublimatul, până la calomel, și sărurile de argint și de paladiu, până la metal. Formiatul de nichel uscat, încălzit la 190°, se descompune violent, dând nichel metalic pulverulent, care este, în această formă, un bun catalizator de hidrogenare:



Acidul formic se întrebuințează în tăbăcărie pentru decalcificarea pieilor și în industria textilă, unde, fiind mai ieftin grație procedurii simple de fabricație descris mai sus, a înlocuit într-o mare măsură alți acizi organici întrebuințați înainte ca mordanți auxiliari (acizii acetic,